UNIVERSITÉ DE NANCY

FACULTÉ DES SCIENCES

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

POUR OBTENIR

le titre de Docteur de l'Université de Nancy,
(mention Sciences)

PAR

M. EDGAR-MAURICE BELLET

Licencié ès-Sciences

Ingénieur-Chimiste I. C. N.

1re THÈSE. — Action du cyanogène et du chlorure de cyanogène sur les combinaisons organomagnésiennes mixtes. Synthèses de nitriles et de cétones.

2e THÈSE. — Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues le 15 Février 1913 devant la Commission d'examen.

Président : *M. GUNTZ.*

Examinateurs : *MM. GRIGNARD, GUYOT.*

NANCY

IMPRIMERIE P. PIERRON, RUE DU FOUR, 1

1913

UNIVERSITÉ DE NANCY

FACULTÉ DES SCIENCES

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

POUR OBTENIR

le titre de Docteur de l'Université de Nancy,
(mention Sciences)

PAR

M. EDGAR-MAURICE BELLET

Licencié ès-Sciences

Ingénieur-Chimiste I. C. N.

1re THÈSE. — Action du cyanogène et du chlorure de cyanogène sur les combinaisons organomagnésiennes mixtes. Synthèses de nitriles et de cétones.

2e THÈSE. — Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues le 15 Février 1913 devant la Commission d'examen.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Président : *M. GUNTZ.*

Examinateurs { *MM. GRIGNARD, GUYOT.*

NANCY

IMPRIMERIE P. PIERRON, RUE DU FOUR, 1

1913

UNIVERSITÉ DE NANCY

FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen

M. FLOQUET, ✲, I ❍.

Assesseur

M. PETIT, ✲ I ❍, ❀.

Professeurs honoraires

MM. HALLER, C ✲, I ❍ ; BLONDLOT, O ✲, I ❍ ;
CARTAN, ✲, I ❍ ; BLAISE, I ❍ ; LE MONNIER, ✲, I ❍, ❀.

Chargé de cours honoraire

M. MILLOT, I ❍.

Professeurs

MM.	FLOQUET, ✲, I ❍	*Analyse.*
	THOULET, ✲, I ❍	*Géologie et Minéralogie.*
	MOLK, ✲, I ❍	*Mécanique rationelle.*
	CUÉNOT, I ❍, O ❀	*Zoologie.*
	GUNTZ, ✲, I ❍	*Chimie minérale.*
	VOGT, I ❍	*Mathématiques appliquées.*
	PETIT, ✲, I ❍, ❀	*Chimie agricole.*
	MULLER, I ❍	*Chimie physique et électrochimie.*
	NICKLÈS, ✲, I ❍	*Géologie.*
	MINGUIN, I ❍, ❀	*Chimie.*
	GUTTON, I ❍	*Physique.*
	ROTHÉ, I ❍	*Physique.*
	GRIGNARD, ✲, I ❍	*Chimie organique.*
	GUYOT, I ❍	*Chimie appliquée à la teinture et a l'impression.*
	WAHL, I ❍	*Chimie industrielle.*
	HUSSON, A ❍	*Calcul différentiel et intégral.*
	GAIN, I ❍	*Botanique.*

Professeurs adjoints

MM.	BOUIN, I ❍, ❀	*Zoologie appliquée.*
	REBOUL, A ❍	*Physique.*
	MAUDUIT, I ❍	*Electrotechnique.*

Maître de conférences

M.	BEAUVERIE	*Botanique.*

Directeurs de Laboratoire

MM.	HAHN, I ❍	*Laboratoire de Mecanique appliquée.*
	WENCELIUS, I ❍	*Laboratoire d'analyses industrielles.*

Chargés d'un cours complémentaire

MM.	MARSAL, I ❍	*Météorologie.*
	DUMAS	*Mécanique appliquée.*

Secrétaire

M. ROVEL, I ❍.

A MES PARENTS

Témoignage d'affection et de reconnaissance.

A MON MAITRE

Monsieur V. GRIGNARD

PROFESSEUR DE CHIMIE ORGANIQUE
A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

Respectueux hommage.

PREMIÈRE THÈSE

Action du cyanogène et du chlorure de cyanogène sur les combinaisons organo-magnésiennes mixtes. Synthèses de nitriles, synthèses de cétones.

INTRODUCTION

On dispose, pour réaliser la synthèse des nitriles, de nombreux modes de préparation. Malheureusement, beaucoup d'entre eux ne sont guère que des modes de formation : tels sont par exemple, en série grasse, les procédés qui partent des amides, des aldoximes et l'isomérisation des carbylamines. Pour cette série, la méthode basée sur l'action des dérivés halogénés des carbures saturés sur le cyanure de potassium forme le seul procédé général de synthèse.

En série aromatique, cette méthode n'est malheureusement plus applicable, et la méthode de Sandmeyer, par la décomposition des dérivés diazoïques, est la seule conduisant à des résultats vraiment pratiques.

En particulier, on était jusqu'ici dépourvu de toute méthode générale de synthèse des nitriles de la série hydrobenzoïque. MM. Freundler et Damond (1) ont constaté, en effet, que les dérivés halogénés du cyclohexane se prêtent mal aux condensations avec les dérivés sodés en raison de la facilité avec laquelle ils se dédoublent en cyclohexènes et hydracides, et c'est en vain que Brunel (2) a essayé de préparer le nitrile de l'acide hexahydrobenzoïque par action du cyanure de potassium sur le bromo cyclohexane. Il n'obtint aucune réaction par chauffage prolongé, tandis qu'à 140°, en tube scellé, les deux produits réagissent pour donner quantitativement du cyclohexène et de l'acide cyanhydrique.

M. V. Grignard, poursuivant l'étude des propriétés de ses dérivés organo-magnésiens, observa que le cyanogène et le chlorure de cyanogène réagissaient sur ces dérivés pour

(1) *Comptes-rendus de l'Académie*, 1905, tome 141, page 593.
(2) Brunel, thèse de Paris. 1905.

donner des nitriles (1). Les rendements obtenus étaient assez satisfaisants pour que cette réaction constitue un mode pratique de préparation. Elle était formulée par les équations suivantes :

$$R—Mg—X + Cl—CN = R—CN + MgXCl$$
$$R—MgX + CN—CN = R—CN + MgXCN$$

C'est alors que nous nous sommes proposé de continuer l'étude de cette méthode en cherchant à la généraliser et à déterminer l'influence des groupements substitués sur les rendements.

Nous avons ainsi étudié successivement l'influence :

1° De la position des chaînes latérales, en préparant les nitriles ortho, méta et para toluiques ;

2° De leur nombre, en préparant le diméthyl-1-3 benzonitrile-4 et le triméthyl-1-3-5 benzonitrile ;

3° De leur nature, en préparant les nitriles dérivés de la diméthylhydroquinone, du méthyl-thymol et de l'acénaphtène.

Nous avons ensuite cherché à étendre à la série cyclanique cette méthode de synthèse d'autant plus intéressante que, dans cette série, le premier terme seul, le nitrile de l'acide hexahydrobenzoïque, a été préparé par N. Demjanow (2) au départ de l'acide correspondant ; mais, dans cette série, nous avons observé que la méthode au chlorure de cyanogène n'était plus applicable et nous avons dû avoir recours au cyanogène pour réaliser les synthèses de ces nitriles.

Au cours de ces recherches, nous avons constaté que l'interprétation première de cette réaction n'était pas conforme à la réalité et que les nitriles prenaient naissance, non par une double décomposition immédiate, mais par une réaction d'addition.

Et l'étude des propriétés de ce complexe d'addition nous a permis de réaliser une nouvelle méthode de synthèse de cétones, sans passer par l'intermédiaire des nitriles.

---

(1) *Comptes-rendus*, 1911, tome 152, page 388.
(2) *Central Blatt*, 1904, page 1214.

Enfin, au cours de ces recherches, nous avons encore essayé de différencier le chlorure de cyanogène gazeux du chlorure liquide, dérivés dont l'identité reste douteuse en raison de la différence de leurs états physiques, bien qu'ils conduisent toujours aux mêmes réactions. En supposant que l'un réponde à la formule Cl—C≡N et l'autre à la formule Cl—N≡C, on pouvait espérer que les dérivés magnésiens réagiraient différemment sans provoquer d'isomérisation. Mais ici encore les résultats ont été identiques.

Pour la clarté de l'exposition, ce travail a été divisé en cinq parties :

1° Préparation des matieres premières ;

2° Étude de l'action du chlorure de cyanogène sur différents organo-magnésiens. Influence des subsistants ;

3° Action du cyanogène sur les organo-magnésiens cyclaniques. Synthèse de nitriles cyclaniques ;

4° Étude théorique du mécanisme de la réaction ;

5° Synthèse de cétones.

Le présent travail a été effectué entièrement au laboratoire de chimie organique de l'Institut Chimique de Nancy, sous la direction de notre Maître, M. le professeur V. Grignard.

La nature même des matières premières employées, cyanogène et chlorure de cyanogène, rendait cette étude particulièrement délicate. Par ses conseils bienveillants, par une collaboration de tous les instants, notre Maître a su nous faire éviter ces obstacles et nous a permis de mener ce travail à bonne fin. Qu'il nous soit permis de lui exprimer ici tous nos sentiments de profonde reconnaissance.

Nous remercions aussi sincèrement et tout particulièrement M. Ch. Courtot, préparateur à la Faculté des Sciences pour l'aide qu'il nous a aimablement prêtée, tant au laboratoire qu'au cours de nos recherches bibliographiques.

PREMIÈRE PARTIE

PRÉPARATION DES MATIÈRES PREMIÈRES

Préparation du cyanogène

Pour préparer ce composé, on dispose de deux méthodes : l'une reposant sur la décomposition du cyanure de mercure par la chaleur, l'autre, préconisée par Jacquemin (1), basée sur l'action du cyanure de potassium sur le sulfate de cuivre. J'ai donné la préférence à ce dernier procédé, le premier étant très coûteux, puisqu'il faut théoriquement 452 gr. de cyanure de potassium pour obtenir une molécule de cyanogène.

L'appareil se compose d'un ballon de trois litres environ. Le tube à dégagement est relié à trois colonnes desséchantes par l'intermédiaire d'un réfrigérant ascendant. Pour effectuer la préparation, on place dans le ballon une solution de sulfate de cuivre formée de deux parties de sel pour quatre parties d'eau. On chauffe au bain-marie, car j'ai remarqué, tout au moins pour ces opérations faites en grand, qu'il y a avantage à chauffer dès le début : on évite ainsi la formation de paracyanogène, tout en régularisant la marche de l'opération. Dès que la température atteint 60°, on fait arriver

(1) *Bulletin de la Société Chimique*, 1885, tome, 43, page 556.

goutte à goutte, par un tube à robinet, une solution concentrée de cyanure de potassium (1 partie). Le cyanogène se dégage et est recueilli dans un ballon contenant de l'éther anhydre, placé dans un mélange réfrigérant. La dissolution est totale si on a soin de terminer le tube à dégagement par une boule percée de petits trous. La différence de poids du ballon avant et après l'opération indique très suffisamment la quantité de cyanogène dont on dispose.

Les rendements de cette préparation sont très satisfaisants et 300 gr. de cyanure fournissent facilement 32 gr. de cyanogène.

Préparation du chlorure de cyanogène gazeux

Pour préparer le chlorure de cyanogène gazeux, j'ai voulu utiliser la méthode très économique préconisée par Held (1), méthode consistant en l'action du chlore sur une solution de cyanure de potassium en présence de sulfate de zinc comme catalyseur à la température de 0°. Dans ces conditions, le passage du chlore produit un trouble dû à la formation de cyanure de zinc qui peu à peu se redissout à son tour, ce qui est l'indice de la fin de la réaction; mais la liqueur reste incolore. L'auteur obtenait ainsi des solutions contenant jusqu'à 30 gr. de chlorure de cyanogène par litre, c'est-à-dire qu'il transformait le cyanure presque intégralement en chlorure gazeux.

J'ai opéré exactement dans les conditions indiquées par Held, mais dans tous les cas, soit à 0°, soit dans un mélange réfrigérant, j'ai constaté qu'au bout de peu de temps, le passage du chlore produit une coloration jaune, qui, peu à peu, vire au brun, puis au noir. Cette coloration persiste, en même temps qu'il se dépose un précipité noir qui demeure en suspension dans le liquide. Dès cet instant le chlore s'absorbe mal, et au bout d'un certain temps la solution est saturée.

---

(1) *Bulletin de la Société Chimique*, 1897, page 287.

Les flacons abandonnés à eux-mêmes laissent déposer le précipité, mais les solutions ainsi traitées donnent de très mauvais rendements en Cl—CN, soit environ le quart seulement de la théorie.

Chaque fois que j'ai cherché à renouveler cette préparation, je me suis heurté au même résultat. Ayant isolé le précipité et l'ayant analysé, je n'y ai trouvé que du zinc sans autres métaux à la présence desquels on aurait pu attribuer ces mauvais rendements.

J'ai recherché si d'autres sels que le sulfate de zinc pouvaient donner un meilleur résultat.

J'ai utilisé successivement le sulfate de nickel, le nitrate d'argent et le sulfate de cuivre sans arriver à un meilleur rendement.

Il est vraisemblable que Held en a obtenu d'excellents en utilisant probablement des matières premières moins pures que les nôtres et que l'une de ces impuretés constituait le catalyseur qui permettait la fixation totale du chlore sur le cyanure de potassium.

Méthode de Drechsel. — En présence de l'échec éprouvé avec la méthode de Held, je me suis adressé à celle de Drechsel (1) qui, elle, m'a conduit à des résultats satisfaisants.

J'ai utilisé le mode opératoire suivant :

Dans des flacons de six à huit litres pleins d'eau, on dissout à 0° le maximum de chlore, soit facilement 120 à 130 gr. On ajoute ensuite la quantité théorique de cyanure de mercure (soit le double du poids d'hydrate de chlore) et du chlorure de sodium en quantité égale au poids de chlore, pour éviter la formation de chloro-cyanure.

La solution se décolore peu à peu en même temps que le cyanure disparaît. La vitesse de la réaction est fonction de l'agitation : Ainsi en abandonnant les flacons à 0° sans agiter la réaction demande huit jours pour être totale, tandis

(1) *Journ. prakt. Chem.* (2), tome VIII, page 327.

qu'elle l'est au bout de vingt-quatre heures, si l'on agite une trentaine de fois environ. Ces solutions aqueuses de chlorure de cyanogène sont conservées dans l'eau glacée et, autant que possible, à l'abri de la lumière.

Pour préparer une solution éthérée de chlorure de cyanogène, on siphonne alors par pression d'hydrogène, dans un ballon, un volume convenable de la solution précédente.

Le ballon est relié à trois colonnes desséchantes à chlorure de calcium, continuées par un tube à dégagement terminé en boule percée de petits trous, comme pour le cyanogène. On chauffe progressivement vers 60°; le chlorure très peu soluble à chaud se dégage de la solution aqueuse et vient se dissoudre dans l'éther anhydre d'un ballon maintenu à 0° et ne communiquant avec l'extérieur que par un tube desséchant.

Remarque. — Il y a avantage à employer la solution aqueuse de chlorure de cyanogène aussi rapidement que possible. En effet, Cl—CN s'hydrolyse avec le temps et plus rapidement sous l'action de la lumière, selon le schéma

$$Cl—CN + HOH = HCl + CNOH$$
$$CNOH + HOH = CO^2 + NH_3$$

Le gaz carbonique ainsi formé passe avec Cl—CN et vient se dissoudre dans l'éther. Et quand on fait la réaction sur l'organomagnésien, CO_2 réagit pour son propre compte pour donner l'acide correspondant. C'est à cette réaction que j'ai attribué l'origine de l'acide dont j'ai toujours constaté la présence à côté du nitrile.

Préparation du chlorure de cyanogène liquide

J'ai préparé ce composé selon le procédé de A. Gautier (1).

L'appareil que j'ai utilisé se compose d'un ballon à deux tubulures dans lequel on place, d'après l'auteur, une partie d'acide cyanhydrique anhydre et 5 parties d'eau (ce que j'ai réalisé en utilisant les solutions commerciales à 40 % étendues de leur volume d'eau). La tubulure latérale est

(1) *Bulletin de la Société Chimique*, tome 5, page 403.

reliée à un réfrigérant ascendant par l'intermédiaire d'un tube à robinet. Par l'autre tubulure on fait arriver un courant de chlore, de façon que ce dernier se dégage au fond de la solution d'acide cyanhydrique. Le ballon étant maintenu dans un mélange réfrigérant, le chlore s'absorbe et peu à peu on voit le fond du ballon se tapisser de gouttes huileuses qui se ressemblent. On arrête l'opération dès que la solution prend une teinte jaune verte.

A ce moment, on ferme le robinet de la tubulure latérale, on détache le réfrigérant, on retourne le ballon et on l'adapte à un second ballon identique, en reliant les deux tubulures par l'intermédiaire du tube à robinet précédent. On ouvre ce dernier, on laisse écouler le liquide huileux dans le second ballon placé dans l'eau glacée et contenant de l'oxyde rouge de mercure destiné à absorber le chlore en excès que peut contenir la solution.

On laisse alors le produit distiller en favorisant l'opération par une légère élévation de température.

On recueille Cl—CN liquide dans un matras refroidi, après l'avoir lavé dans très peu d'eau et séché à l'état gazeux sur trois colonnes à chlorure de calcium.

Méta-bromo toluène

J'ai préparé ce dérivé au départ de la méta-toluidine selon la méthode préconisée par Acrée (1).

Pour cela on dissout 100 grammes de méta-toluidine dans 400 grammes d'acide bromhydrique de densité 1,49. Le bromhydrate cristallise à froid. On introduit alors dans ce mélange 70 gr. de nitrite de soude dissous dans 100 gr. d'eau, en observant les règles de la diazotation.

La solution du sel de diazo ainsi obtenue est un liquide rouge-brun. On l'introduit peu à peu dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant et dans lequel on a placé

(1) *Berichte*, 1904, page 990.

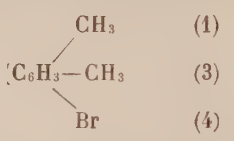
une solution formée de 300 gr. de KBr, 100 gr. de bromure cuivreux, 60 gr. de HBr et 500 gr. d'eau, que l'on maintient en ébullition.

L'azote se dégage, on laisse ensuite refroidir, on décante l'huile, on extrait la solution aqueuse à l'éther et l'on joint le produit d'extraction à la portion huileuse déjà séparée. Cette solution éthérée est lavée à l'acide chlorhydrique étendu, puis à la soude pour éliminer le méta-crésol qui se forme toujours dans cette réaction. On distille ensuite l'éther et on rectifie le résidu.

Le bromure bout à 177-178° sous 750 m/m.

Remarque. — Le bromure cuivreux se prépare au moment de l'emploi en chauffant au réfrigérant ascendant, jusqu'à décoloration totale, un mélange de 63 gr. de SO_4Cu, 5 H_2O ; 180 gr. de HBr, 400 gr. d'eau, 55 gr. de H_2SO_4 et 100 gr. de cuivre. On précipite ensuite le bromure par l'eau distillée que l'on élimine, ainsi que les eaux de lavage, au moyen d'un siphon et d'une pression d'hydrogène, afin d'éviter toute altération du sel cuivreux.

Bromo méta-xylène



Parmi les trois bromo-méta-xylènes connus, c'est le 4-bromo, 1-3-diméthyl-benzol que j'ai préparé en utilisant la méthode de Cohen et Dakin (1).

Dans un ballon de 800 cent. cubes environ, on place 200 gr. de méta-xylène et 2 gr. d'amalgame d'aluminium.

On ajoute alors, goutte à goutte, en l'espace d'une heure environ, 240 grammes de brome. La réaction se fait régulièrement. Je n'ai pas refroidi et ai laissé la réaction se parachever pendant 10 heures. A la fin, tout le brome est absorbé. On lave alors à l'eau, puis à la soude pour éliminer

(1) *Ch. Society*, 1899, tome 75, page 894.

HBr et Br. On dissout dans l'éther et l'on purifie à la maniere habituelle. Le résidu rectifié me donne 140 gr. de dérivé pur. J'ai donc obtenu un rendement sensiblement supérieur à celui des auteurs qui, partant de 50 gr. de méta-xylène n'obtenaient que 32 gr. de produit brut.

C'est un corps liquide incolore bouillant à 84° sous 13 $\frac{m}{m}$.

Remarque. — L'amalgame d'aluminium se prépare en faisant agir, pendant deux minutes environ, une solution de sublimé à 1/2 % sur de l'aluminium préalablement décapé par de la soude. On lave ensuite à l'eau puis rapidement à l'alcool et à l'éther et on conserve sous de la ligroïne sèche.

Bromo-mésitylène

J'ai préparé ce composé selon le procédé préconisé par Fittig (1). Dans du mésitylène maintenu à 0° et à l'abri de la lumière solaire, on fait arriver goutte à goutte la quantité théorique de brome. Dans ces conditions le brome se fixe au fur et à mesure et le produit reste peu coloré. On dissout dans l'éther, on lave à l'eau et à la soude.

La solution éthérée est évaporée et le résidu, rectifié, donne successivement :

1° Une portion basse, passant au-dessous de 100°, sous 16 $\frac{m}{m}$;

2° Une portion moyenne, 105-130° ;

3° Une portion supérieure, 150-155°.

La portion basse est constituée par du mésitylène.

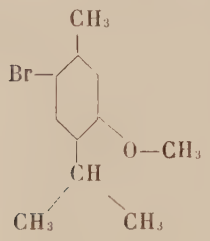
La portion moyenne fournit, avec 60 % de rendement, le bromo-mésitylène passant à 113-115° sous 21 $\frac{m}{m}$.

Enfin, la portion supérieure cristallise. Ce produit recristallisé dans l'alcool fond à 60°. C'est du dibromo-mésitylène dont il est très difficile d'éviter la formation.

---

(1) *Annales de Liebig*, 1868, tome 147, page 6.

Bromo-méthyl-thymol



1° **Méthyl-thymol**. — J'ai effectué la méthylation sur une molécule d'après le mode opératoire suivant :

On prépare préalablement la quantité correspondante d'alcoolate de sodium en introduisant peu à peu, à froid d'abord et à chaud ensuite, 24. gr de sodium dans 200 gr. d'alcool méthylique. Cet alcoolate est placé dans un autoclave de 1.500 cc. environ, en même temps que 151 gr. de thymol dissous dans le minimum d'alcool méthylique et 142 gr. d'iodure de méthyle. On chauffe alors au bain d'huile pendant 12 heures, en maintenant la température aux environs de 140°.

Après refroidissement, on ouvre l'autoclave avec précaution et l'on traite par l'eau. Le lavage à l'eau élimine les produits minéraux. On reprend ensuite à l'éther, on purifie par des lavages successifs à l'acide sulfurique étendu, au bicarbonate de soude et à l'eau. On chasse l'éther au bain-marie et on rectifie le résidu. J'ai obtenu ainsi 150 gr. de méthyl-thymol ; c'est un liquide incolore bouillant à 99° sous 10 %.

Les rendements atteignent 90 % environ de la théorie.

Bromo-méthyl-thymol. — Ce dérivé a déjà été préparé par Mazzara (1) en méthylant le bromo-thymol.

J'ai opéré au contraire la bromuration du méthyl-thymol en milieu acétique suivant les indications de MM. Barbier et Grignard (2).

---

(1) *Gazette de Chimie Italienne*, tome 18, page 516.

(2) *Association française pour l'avancement des Sciences*, Grenoble. 1904.

Dans un ballon d'un litre environ, on place 110 gr. de méthyl-thymol, soit deux tiers de molécule, et on ajoute 200 gr. d'acide acétique pour diluer la masse.

Par un tube à brome on fait alors tomber peu à peu dans ce ballon maintenu à 0° une solution de 104 gr. de brome dans son poids d'acide acétique. La bromuration est immédiate, on voit la masse se troubler peu à peu en se colorant en rouge lie de vin. Le dérivé bromé, moins soluble dans l'acide acétique que le méthyl-thymol, se dépose au fond du ballon en une couche huileuse.

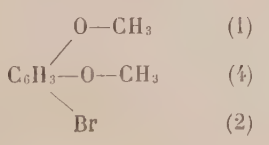
La réaction terminée, on traite par l'eau pour éliminer les acides bromhydrique et acétique. On dissout le résidu dans l'éther, on lave au carbonate d'ammoniaque, puis à l'eau. La solution éthérée est évaporée au bain-marie et on rectifie le résidu.

La partie la plus importante du fractionnement passe entre 130 et 145° sous 13 m/m. Rectifié une seconde fois, le produit passe à 129-130° sous 8 m/m. C'est le bromo-méthyl-thymol qui se présente sous l'aspect d'un liquide légèrement ambré.

Dans les parties basses du fractionnement, j'ai isolé du méthyl-thymol non attaqué, mais c'est en vain que j'ai essayé d'isoler un dérivé dibromé dans les portions supérieures. Le produit obtenu passe en effet vers 145-175° sous 12 m/m, sans point fixe ; c'est sans doute un mélange des deux dérivés dibromés possible.

Les rendements de cette opération atteignent 80 %.

Mono bromo diméthylhydroquinone



Diméthylhydroquinone. — La méthylation de l'hydroquinone a été faite comme précédemment en autoclave. Dans celui-ci, on place une solution de 55 gr. d'hydroquinone dans l'alcool méthylique et on ajoute la quantité correspon-

dante d'alcoolate de sodium ; on obtient une masse pâteuse et jaune. On ajoute 142 gr. d'iodure de méthyle et on chauffe 12 heures à 140-150°.

On traite ensuite par l'eau, on reprend par l'éther et l'on purifie cette solution éthérée. Après avoir chassé l'éther au bain-marie, le résidu cristallise : c'est la diméthylhydroquinone fondant à 55°. Les rendements sont d'environ 60 %.

Bromo diméthylhydroquinone. — La bromo diméthylhydroquinone a été préparée par bromuration directe du dérivé diméthylé. J'ai d'abord effectué cette opération en présence de chloroforme comme dissolvant. Dans ce cas j'ai obtenu surtout du dérivé dibromé symétrique fusible à 142°.

En présence de sulfure de carbone la bromuration se fait très lentement et demande 24 heures pour être totale. La réaction terminée et les produits purifiés, on fractionne le résidu. J'ai obtenu :

1° Une portion passant au-dessous de 110° sous 10 $\frac{m}{m}$ et constituée par de la diméthylhydroquinone n'ayant pas subi la bromuration ;

2° Une portion 125°-135° sous 12 $\frac{m}{m}$ formée par le bromure cherché ;

3° Un résidu cristallisant et constitué par du dérivé dibromé.

Les rendements atteignent environ 60 % en monobromure.

J'ai finalement donné la préférence au procédé de Nolting (1) qui consiste à opérer la bromuration en milieu acétique.

Pour celà, 80 gr. de diméthylhydroquinone sont dissous dans 260 gr. d'acide acétique et on y fait tomber goutte à goutte 86 gr. de brome également dilué de son poids d'acide acétique. La bromuration se fait à 0°. Il se forme encore du dérivé dibromé, mais ce dernier étant très peu soluble dans l'acide acétique, cristallise ce qui permet de l'isoler immédiatement par essorage. On traite par l'eau, on reprend la

(1) *Berichte*, 1890, tome 23, page 3250.

solution par l'éther, on purifie et on rectifie. Ce procédé conduit à des rendements de 70 % et a l'avantage d'isoler facilement le dérivé dibromé.

La bromo diméthylhydroquinone est un corps liquide bouillant à 131° sous 12 m/m.

Bromo-acénaphtène

J'ai préparé ce dérivé selon le procédé de Blumenthal (1).

Dans un ballon de 4 litres environ on dissout une molécule, soit 154 gr. d'acénaphtène, dans trois litres d'éther.

On ajoute alors peu à peu et à 0°, 160 gr. de Brome. La réaction terminée, on lave à l'eau pour éliminer HBr, puis on purifie par des lavages successifs à la soude, à l'acide sulfurique étendu et au bicarbonate. Par évaporation de la solution éthérée, il se dépose des cristaux que l'on essore et que l'on purifie par une seconde cristallisation dans l'alcool.

Cette seconde purification s'impose, car les produits de première cristallisation contiennent des dérivés bromés des groupes CH_2, dérivés peu stables qui se décomposent peu à peu avec mise en liberté d'HBr pour donner des dérivés de l'acénaphtylène.

Bromo-cyclohexane

On obtient très facilement les dérivés bromés cyclaniques en appliquant aux cyclanols la méthode d'éthérification indiquée par Norris (2).

---

(1) *Bulletin de la Société Chimique*, 1875, tome 23, page 327.
2) *American Journal* [38], page 638.

Pour celà, dans un ballon de 500 cc. environ, on place une partie de cyclohexanol et 5 parties d'acide bromhydrique de densité D = 1,49, bouillant à point fixe. L'acide se colore en jaune et l'alcool en rouge. Le ballon est surmonté d'une petite colonne droite d'environ 20 cent. de hauteur portant un thermomètre et reliée à un réfrigérant descendant. On chauffe progressivement jusqu'à l'ébullition et on distille très lentement. La couche supérieure disparaît peu à peu et il distille un mélange d'eau et de dérivé bromé avec des traces d'acide bromhydrique entraîné.

La partie distillée, formée de deux couches, est reprise à l'éther et purifiée par des lavages successifs au bicarbonate de soude et à l'eau. On sèche sur sulfate de soude et on chasse l'éther au bain-marie. Après rectification, on obtient le bromo-cyclohexane bouillant à 61-62° sous 20 m/m.

C'est un liquide clair, limpide, d'odeur éthérée agréable.

L'acide bromhydrique restant dans le ballon ne contient pas de bromure en quantité appréciable. Il est susceptible d'être utilisé à nouveau pour une nouvelle opération.

Les rendements atteignent facilement 90 %.

Méthyl-Bromo-Cyclohexanes. — En opérant dans les mêmes conditions j'ai préparé successivement les trois méthyl bromo cyclohexanes connus, au départ des trois méthyl cyclohexanols correspondants. Le dérivé ortho se trouve dans la portion de rectification 55-70° sous 18 m/m. C'est un corps liquide, incolore, d'odeur éthérée agréable ; il bout à 62 63° sous 18 m/m.

Les rendements de cette préparation ne dépassent pas 50 %, car on retrouve en effet dans les portions basses une assez forte proportion de méthyl cyclohexène provenant de la débromhydratation du bromo méthyl cyclohexane. Il y a du reste intérêt à traiter le bromure de suite, car il s'altère assez rapidement,

Le dérivé méta possède les mêmes propriétés physiques, il bout à 71° sous 20 m/m et se prépare avec un rendement de 80 %.

Enfin le dérivé para bout à 68° sous 20 m/m et se prépare également avec un rendement voisin de 80 %.

Chlorhydrate solide de pinène. — On le prépare en faisant arriver un courant de gaz chlorhydrique bien sec dans du pinène maintenu à 0°. Il se forme au bout de quelques heures un magma cristallin, on arrête l'opération dès que l'HCl ne s'absorbe plus sensiblement et on essore.

On conserve le produit essoré dans un exsiccateur à potasse pour bien éliminer l'acide chlorhydrique qu'il peut retenir.

DEUXIÈME PARTIE

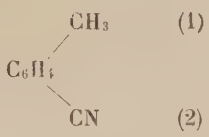
ACTION DU CHLORURE DE CYANOGÈNE SUR LES DÉRIVÉS ORGANO-MAGNÉSIENS

Je me suis proposé, au cours de ce chapitre, d'étudier, en la généralisant, l'action du chlorure de cyanogène sur différents organo-magnésiens. Parmi ces derniers dérivés j'ai choisi spécialement ceux qui pouvaient me permettre de déterminer l'influence de la position, du nombre et de la nature des chaînes latérales, sur la réaction.

Je rappelle que M. V. Grignard a déjà étudié spécialement l'action du chlorure de cyanogène sur le bromo-benzène magnésium, sur le bromanisol, sur l'α bromo-naphtalène et a préparé ainsi les nitriles correspondants.

A. Influence de la position des chaînes latérales

Action du chlorure de cyanogène sur l'ortho-bromotoluène-magnésium. Nitrile ortho-toluique



Préparation du magnésien. — La préparation de ce dérivé organo-magnésien se fait selon le mode opératoire général. Un ballon de 500 cc. est fermé par un bouchon portant un tube à trois voies. L'une est surmontée d'un tube à brome, l'autre d'un réfrigérant ascendant. Il importe que l'ensemble de l'appareil soit bien sec.

On place dans le ballon 8 gr. de magnésium en tournure que l'on humecte avec quelques centimètres cubes d'un mélange à volumes égaux d'éther anhydre et d'ortho-bromotoluène. La réaction se déclare spontanément après un léger chauffage, ou par l'addition de quelques gouttes de bromure d'éthyle. Dès qu'elle est très vive, on introduit rapidement 100 cc. d'éther anhydre et on l'entretient ensuite en laissant tomber peu à peu le mélange d'éther et de dérivé bromé ; on chauffe finalement une heure environ pour terminer la réaction.

Ce magnésien est soluble et la solution éthérée est jaune-verte. On laisse refroidir sous pression d'hydrogène pur et sec.

Réaction du magnésien sur le chlorure de cyanogène. — On a préalablement préparé une solution éthérée de chlorure de cyanogène, de façon que ce dernier soit en léger excès par rapport au dérivé magnésien.

On maintient ce ballon dans de l'eau glacée et on fait alors arriver peu à peu le dérivé organo-métallique au moyen d'un

siphon et d'une pression d'hydrogène ; on doit éviter avec le plus grand soin toute trace d'humidité ainsi que toute arrivée d'air sur les produits de la réaction.

On règle le débit du siphon, que l'on a amorcé au préalable avec de l'éther anhydre, de telle sorte que le magnésien tombe goutte à goutte dans la solution de chlorure de cyanogène.

On observe alors que chaque goutte produit, en arrivant au contact de la solution, des pellicules blanches. On agite le ballon afin de bien mélanger les produits ; les flocons blancs finissent par se rassembler en une huile verte très visqueuse. Tout le magnésien étant ainsi introduit, on abandonne douze heures en charge d'hydrogène. Au bout de ce temps la solution éthérée s'est éclaircie tandis que la matière visqueuse s'est concrétée au fond du ballon en une masse brune. On verse alors la solution éthérée dans de l'eau glacée et on décompose également le précipité par de l'eau légèrement acidulée. On épuise ces eaux à l'éther et on purifie cette solution par des lavages successifs au carbonate de soude, à la soude, à l'acide sulfurique, au bicarbonate et à l'eau.

On sèche ensuite sur sulfate de soude, on évapore la solution éthérée et on rectifie le résidu.

La rectification fournit 1 à 2 gr. de toluène, la même quantité d'ortho-chloro toluène, le nitrile ortho-toluique et un résidu duquel on retire du diortho ditolyle (1 gr.) La présence du toluène provient de l'hydrolyse d'un peu de magnésien n'ayant pas réagi.

L'ortho-chloro toluène prend naissance dans une réaction secondaire déjà signalée par M. Grignard, réaction qui se fait selon le schéma

$$R—MgX + Cl—CN = R—Cl + MgXCN$$

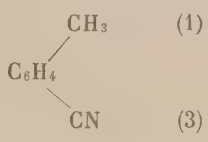
Le o o-ditolyle a pour origine une réaction secondaire du magnésium également connue par laquelle ce dernier agit à la manière du sodium dans la méthode de Würtz, pour doubler la molécule.

Enfin, dans les eaux de lavage au carbonate de soude, j'ai isolé par acidification de l'acide ortho-toluique ; l'origine de cet acide est due à la présence de gaz carbonique dans la solution de chlorure de cyanogène, ainsi que j'ai eu l'occasion de l'expliquer au cours de la préparation de ce dernier dérivé.

Notre préparation nous a donné le nitrile o-toluique avec un rendement de 50 % environ. C'est un corps liquide, incolore, d'odeur agréable et bouillant à 93-96° sous 20 m/m.

W. Weith (1) ; Van Scherpenzeel (2) l'ont obtenu au départ de la toluidine correspondante, Nef (3), par isomérisation de la carbylamine et Roland School (4), par l'action du chlorure de cyanogène sur le toluène en présence de chlorure d'aluminium, mais ces deux derniers procédés ne sont que des modes de formation.

Action du chlorure de cyanogène sur le méta-bromo-toluène-magnésium. Nitrile méta-toluique



Cette étude est faite spécialement pour comparer les résultats avec ceux des isomères ortho et para, car ce procédé ne sera jamais un mode de préparation puisqu'il faut partir de la méta-toluidine, comme matière première, et que cette dernière donne le nitrile correspondant avec un très bon rendement par la méthode de Sandmeyer.

Comme dans le cas précédent, le magnésien, dont la préparation est absolument identique à celle de l'isomère ortho, arrive dans la solution éthérée de chlorure de cyano-

---

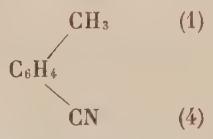
(1) *Berichte*, 1873, tome 6, page 419.
(2) *Travaux pratiques des Pays-Bas*, 1901, tome 20, page 168.
(3) *Annales de Liebig*, 1892, tome 270, page 311.
(4) *Berichte*, 1903, tome 36, page 14

gène. Il se produit des flocons blancs qui se concrètent peu à peu. Au bout de 12 heures on hydrolyse, on extrait à l'éther et on évapore la solution éthérée au bain-marie, après purification.

J'ai obtenu ainsi le nitrile méta-toluique avec un rendement de 60 %. C'est un corps liquide incolore et bouillant à 94-97° sous 17 %.

Il a été déjà préparé par Buchka et Schachtenbeck (1), puis par Van Scharpenzeal (2) au départ de la méta-toluidine.

Action du chlorure de cyanogène sur le para-bromo toluène-magnésium. Nitrile para toluique



Enfin, en opérant dans les mêmes conditions que précédemment, j'ai fait réagir le para bromo-toluène magnésium sur le chlorure de cyanogène. J'ai obtenu des résultats analogues et la réaction m'a donné, pour 1/4 de molécule :

1° Un gramme environ d'un produit fusible à + 7° constitué par du para chloro toluène ;

2° Deux grammes de dipara-ditolyle ;

3° Deux grammes d'acide para-toluique ;

4° Dix-sept grammes de nitrile para-toluique, soit un rendement de 60 % environ. C'est un corps solide blanc, fondant à 30° ; il possède également l'odeur agréable de ses isomères. Il a été préparé dans les conditions de l'isomère ortho par Nef, Van Scherpenzeal, Roland School et Krober (3).

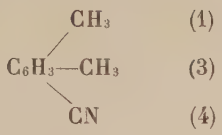
Cette étude montre que la position des chaînes latérales influe sur les rendements en nitrile et que la position ortho est la plus défavorable à la réaction.

---

(1) *Berichte*, 1889, page 841.
(2) *Travaux pratiques des Pays-Bas*, 1901, page 168.
(3) *Berichte*, 1890, tome 23, page 1030.

B. Influence du nombre des chaînes latérales

Action du chlorure de cyanogène sur le bromo méta-xylène magnésium. Diméthyl-1-3 Benzonitrile-4



L'essai a été effectué sur 1/4 de molécule soit 46 gr. Le magnésien est préparé selon le procédé habituel par amorçage préalable avec un peu de bromure d'éthyle. Il se présente sous l'aspect d'une solution brune. Au moyen d'un siphon et sous pression d'hydrogène on le fait arriver dans la solution éthérée de Cl—CN maintenue à 0°. Il se forme également des pellicules blanches et une partie insoluble visqueuse et brune. Tout le magnésien introduit, on agite fortement pour favoriser le contact entre le chlorure de cyanogène et le magnésien, puis on laisse reposer 12 heures. Au bout de ce temps, l'huile s'est concrètée en une masse grisâtre, tandis que la solution éthérée est parfaitement claire et incolore.

On hydrolyse alors les produits de réaction, on épuise à l'éther et l'on purifie cette solution éthérée comme dans les cas précédents. On évapore ensuite au bain-marie et on rectifie le résidu.

On obtient ainsi quatre fractions successives.

1° Une portion passant au-dessous de 80°, sous 15 m/m.

2° Une portion 80-100°, sous 15 m/m.

3° Une portion 100-115°, sous 15 m/m.

Enfin un résidu.

En rectifiant, j'ai isolé du méta-xylène, bouillant à 135-142°, puis un peu d'un produit qui passe à 73-75° sous 16 m/m et qui est constitué par du chloro-méta-xylène, et finalement le nitrile cherché qui bout à 110-112° sous 16 m/m.

C'est un corps solide fusible à 23°. Il reste facilement en surfusion et se présente sous l'aspect d'un liquide incolore d'odeur agréable.

Par chauffage avec la potasse alcoolique à 20 %, on obtient l'amide correspondante, fusible à 179°.

Les rendements atteignent 40 % en nitrile, mais le xylène que l'on retrouve montre que 30 % du magnésien reste sans entrer en réaction.

Le diméthyl-1-3 benzonitrile-4 a été préparé par Merz (1), par Hinrichsen (2) en suivant la méthode générale de Sandmeyer avec des rendements de 50 %.

R. School (3) puis L. Francesconi (4) l'ont préparé également par déshydratation de l'aldoxime.

Action du chlorure de cyanogène sur le bromo-mésitylène magnésium. Triméthyl-1-3-5 benzonitrile

La préparation du magnésien est amorcée par deux gouttes de bromure d'éthyle. Elle se continue sans chauffage. A la fin, on chauffe pendant une heure pour terminer la réaction. Au bout de ce temps le magnésium a disparu. Le dérivé organo-métallique formé est soluble et se présente sous l'aspect d'une solution jaune-verte. Traité à la manière habituelle, par le chlorure de cyanogène, le magnésien produit un trouble blanc-jaunâtre qui se concrète peu à peu en une huile brune. La réaction terminée, on laisse 24 heures en contact afin d'essayer d'améliorer les rendements, puisque l'expérience précédente semblait indiquer que la réaction n'était pas totale au bout de 12 heures.

---

(1) *Berichte*, 1885, tome 18, page 1012.
(2) *Berichte*, 1888, tome 21, page 3082.
(3) *Berichte*, 1903, tome 36, page 327.
(4) *Gazette Italienne*, 1902, tome 32, 2, page 491.

A la fin, l'huile est totalement concrètée en une masse brune et la solution éthérée est peu colorée. On hydrolyse et on extrait à l'éther. La solution éthérée est purifiée à la manière habituelle, distillée et rectifiée ; on obtient ainsi trois fractions qui, rectifiées une seconde fois, donnent :

1° Une fraction 164-165 constituée par du mésitylène venant encore d'une réaction incomplète, soit 20 % environ.

2° Une fraction 204-206 constituée par du chloro mésitylène : 15 %.

3° Une fraction 124-127 sous 16 m/m qui constitue le nitrile cherché, que j'ai ainsi préparé avec un rendement de 40 %.

C'est un corps solide, fusible à 55°, et bouillant sans décomposition à 125° sous 16 m/m. Il est soluble dans la plupart des dissolvants organiques ; en particulier sa solution benzénique le laisse déposer par évaporation en magnifiques cristaux. Il n'est pas saponifiable par les alcalis. J'ai obtenu l'acide correspondant lors de la purification de la solution éthérée par l'extraction au carbonate de soude. Il cristallise dans l'alcool et se présente sous l'aspect de petits cristaux prismatiques, fusibles à 151°.

Le nitrile a été obtenu par Küster (1), selon la méthode de Sandmeyer, avec un rendement de 45 % ; tandis que R. Scholl (2) l'a obtenu au départ de l'aldoxime.

C. **Influence de la nature des chaînes latérales**

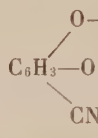
Poursuivant l'étude de la réaction, j'ai recherché si la nature des chaînes latérales était susceptible d'apporter des variations dans les rendements de l'opération. Malheureusement, cette étude est très limitée, la plupart des groupements fonctionnels réagissant eux-mêmes sur les magnésiens.

M. V. Grignard a déjà étudié l'influence d'un groupe méthoxylé en préparant le nitrile anisique avec un rendement

(1) *Annales de Liebig*, 1894, tome 278, p. 212.
(2) *Berichte*, 1903, tome 36, page 331.

de 60 % (1). J'ai continué l'étude de l'influence de ces groupements en préparant le nitrile gentisique qui possède deux groupes méthoxy dans sa molécule.

Action du chlorure de cyanogène sur la bromo diméthyl-hydroquinone. Nitrile gentisique



Préparation du magnésien. — Le dérivé organo-métallique de la bromo-diméthyl-hydroquinone se prépare très bien en amorçant la réaction par le procédé suivant :

On introduit dans le ballon un peu plus que la quantité théorique de magnésium et on fait réagir sur ce dernier un mélange de 20 cc. d'éther anhydre et de 1 cc. environ de bromure d'éthyle. On attend que la réaction soit en pleine activité. A ce moment on rejette rapidement la solution et, sur le magnésium ainsi activé, on fait arriver un mélange à volumes égaux de bromo diméthyl-hydroquinone et d'éther. La réaction se continue d'elle-même et, sans être très énergique, suffit néanmoins à maintenir l'éther en ébullition. La totalité du dérivé halogéné introduite, on chauffe pendant deux heures pour terminer la réaction.

Au bout de ce temps le magnésium a disparu ; le dérivé magnésien formé se sépare alors en une couche huileuse grisâtre : cette insolubilité dans l'éther n'est du reste que relative et dépend des proportions des deux composés.

Réaction du magnésien sur Cl—CN. — Par l'intermédiaire d'un siphon et sous pression d'hydrogène, on fait arriver le magnésien ainsi préparé dans la solution de chlorure de cyanogène. Chaque goutte arrivant à la pointe du siphon, se trouvant au contact des vapeurs de Cl—CN

(1) *Comptes-rendus de l'Académie*, 1911, tome 152, page 388

s'attaque superficiellement, et se recouvre d'une pellicule solide. L'ensemble finit par tomber dans la solution éthérée où la réaction se continue.

On laisse en contact 24 heures pour parachever la réaction en raison de l'état physique du magnésien ; au bout de ce temps, on hydrolyse à la manière habituelle et on purifie la solution éthérée. On chasse ensuite l'éther au bain-marie. Le résidu cristallise de suite en un produit jaunâtre : on en obtient ainsi 30 gr. et, comme l'opération à été faite sur 1/5 de molécule, les rendements atteignent 90 %.

Nitrile gentisique. — Ce produit est dissous dans l'alcool, d'où il cristallise par refroidissement en fines aiguilles fusibles à 82°. On l'obtient également très bien cristallisé en précipitant sa solution alcoolique par la ligroïne.

Il a déjà été obtenu par Kauffmann (1) par déshydratation de l'amide correspondante. Le dérivé que j'ai obtenu fond au point indiqué par son auteur, mais, tandis que ce dernier signale la fluorescence violette de ses solutions alcooliques et acétiques, je me suis trouvé en présence d'un produit ne présentant aucun de ces caractères, et les diverses solutions de ce nitrile sont incolores et sans aucune fluorescence.

Acide gentisique. — Je l'ai obtenu en saponifiant le nitrile par une solution alcoolique de potasse à 30 %. Le nitrile résiste assez bien à cet agent hydrolysant et ce n'est qu'au bout de 8 heures de chauffage que la réaction est totale.

On traite alors par l'eau, on épuise à l'éther afin d'éliminer le nitrile n'ayant pas été totalement saponifié. La solution aqueuse est concentrée, l'acide gentisique étant soluble dans l'eau, puis traitée par l'acide chlorhydrique dilué. Dans ces conditions l'acide se précipite.

On le purifie en le dissolvant dans l'eau bouillante. Par refroidissement il cristallise en magnifiques aiguilles blanches et soyeuses fusibles à 76°.

---

(1) *Annales de Liebig*, 1906, tome 344, page 71.

Cet acide a été obtenu par Tiemann et Muller (1) par oxydation de l'aldéhyde et par Kauffmann (2).

J'ai également constaté qu'aucune de ses solutions ne présente le caractère fluorescent que Kauffmann signale également pour ce dérivé.

Action du chlorure de cyanogène sur le bromo méthyl thymol-magnésium

La réaction précédente nous ayant montré que les groupements méthoxylés favorisaient la réaction, j'ai voulu rechercher si les résultats seraient identiques dans le cas où, à côté d'un groupe méthoxylé, se placeraient plusieurs autres chaînes latérales. Pour celà j'ai étudié l'action du chlorure de cyanogène sur le bromo-méthyl-thymol magnésium.

Préparation du magnésien. — On le prépare aisément en suivant une technique identique au cas précédent. La réaction conduit à un magnésien soluble présentant l'aspect d'une solution légèrement verte.

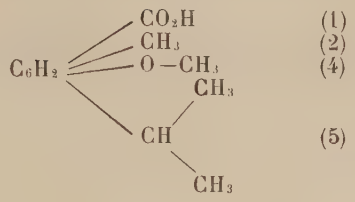
Le nitrile et l'acide dérivés de ce bromo-méthyl-thymol étant inconnus, j'ai carbonaté le dérivé magnésien afin d'obtenir directement l'acide et de pouvoir le comparer à celui que l'on peut obtenir par saponification du nitrile.

Carbonatation du magnésien. — Dans la solution éthérée de l'organo-magnésien, on fait arriver un courant de gaz carbonique pur et sec. La solution du magnésien vire au brun, puis au rouge pour présenter finalement une magnifique coloration rouge groseille. Cette coloration disparaît lors de l'hydrolyse et la solution éthérée de l'acide n'est que faiblement colorée. On extrait cette solution au carbonate de soude et on en précipite l'acide par l'acide chlorhydrique étendu, sous forme d'un corps grenu et cristallin.

---

(1) *Berichte*, 1881, tome 14, page 1993.
(2) *Annales de Liebig*, 1905, tome 340, page 216.

Acide méthyl-2, méthoxy-4, isopropyl-5, benzoïque-1.



Ce produit est soluble dans l'alcool, l'acide acétique, le benzène, etc. Par refroidissement de sa solution alcoolique, il se présente sous la forme de magnifiques aiguilles blanches brillantes et soyeuses fusibles à 138-139°.

ANALYSE

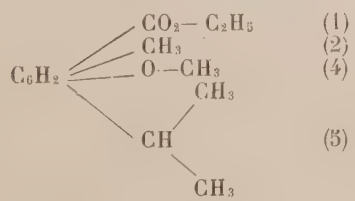
Substance employée....	0gr,3168
Acide carbonique	0gr,7935
Eau	0gr,2170

d'où en centièmes :

	Calculé	Trouvé
C.....	69,2	68,85
H	7,69	7,61

Son sel de sodium donne, par double décomposition avec le sulfate de cuivre, un sel de cuivre soluble dans l'alcool bouillant. La solution alcoolique traitée par la ligroïne laisse déposer de gros cristaux qui se décomposent sans fondre vers 190°.

Ether éthylique.



10 grammes de l'acide précédent sont dissous dans 100 gr. d'alcool absolu et on sature à 0° par un courant d'acide chlorhydrique gazeux et sec. Dès que la saturation est terminée,

on chauffe au bain-marie pour chasser la plus grande partie de l'alcool. Le résidu lavé à l'eau est extrait à l'éther et la solution éthérée traitée au carbonate de soude pour éliminer l'acide non éthérifié. On évapore ensuite l'éther et on rectifie. La presque totalité du produit passe à 163-164° sous 13 m/m et constitue l'éther cherché qui est obtenu avec un rendement d'environ 80 %. C'est un corps liquide, incolore, possédant une odeur agréable.

ANALYSE

Substance employée	0gr,3082
Acide carbonique	0gr,8060
Eau	0gr,2382

d'où en centièmes :

	Calculé	Trouvé
C.....	71,18	71,30
H	8,48	8,58

Densité : $D\ \frac{25}{4} = 1{,}032$

Réfraction : $n\ \frac{25}{D} = 1{,}517$

Réaction du chlorure de cyanogène sur le magnésien du méthyl-thymol. — L'opération est faite sur 1/3 de molécule soit 81 gr. de dérivé bromé. Le magnésien, arrivant dans la solution éthérée de Cl—CN produit des pellicules blanches se déposant peu à peu.

Dès que la totalité du produit est introduit, on agite et on abandonne 12 heures en charge d'hydrogène. Le produit de la réaction se présente alors en deux couches.

1° Une couche inférieure huileuse, brune et très visqueuse.

2° Une couche supérieure éthérée jaunâtre.

On hydrolyse le tout, on extrait à l'éther et l'on purifie à la manière habituelle. Après évaporation de l'éther au bain-marie, le résidu est rectifié. On recueille successivement :

1° Une portion 95-105 sous 15 m/m	18 gr.
2° Une portion 105-130.	5 gr.
3° Une portion 130-145.	10 gr.
4° Une portion 145-170.	30 gr.

Enfin un résidu visqueux.

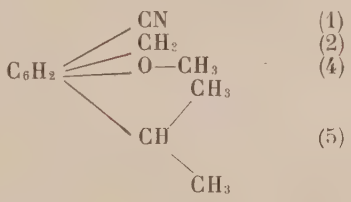
La première fraction repasse à 100 sous 16 m/m, c'est du méthyl-thymol provenant d'une réaction incomplète.

La portion 105-130 est une portion intermédiaire, tandis que la troisième (130-145) passe presque en entier à 130° sous 16 m/m. C'est en grande partie du dérivé bromé qui ne s'est pas transformé en magnésien, mais il contient aussi du dérivé chloré ainsi que j'ai pu le constater par une recherche qualitative.

En remarquant que les nitriles bouillent en général 20 à 30° plus haut que les dérivés bromés correspondants, j'ai été amené à supposer que le nitrile cherché correspondait à la fraction 145-170°. Rectifiée, cette portion passe à 158-160 et fournit un liquide épais.

Ce liquide abandonné plusieurs jours à lui-même s'est mis spontanément à cristalliser : C'est le nitrile cherché que l'on obtient avec un rendement de 55 %.

Ce nitrile



est un corps solide très soluble dans le chloroforme, l'alcool, l'éther etc. Il est assez soluble dans la ligroïne et cette solution abandonne par évaporation lente de très gros cristaux. C'est alors une substance incolore, bien cristallisée et fondant à 69-70°.

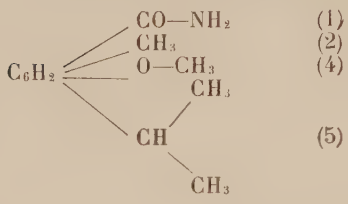
ANALYSE

I		II	
Substance employée .	0gr,2880	Substance employée .	0gr,2112
Acide carbonique ...	0gr,7934	Azote.....	0gr,0160
Eau	0gr,2885		

d'où en centièmes :

	Calculé	Trouvé
C.....	76,1	75,8
H	7,95	8,04
N	7,40	7,6

Amide correspondante



Par un chauffage de 6 heures au bain-marie, avec une solution de potasse alcoolique à 20 %, ce nitrile fixe une molécule d'eau et fournit l'amide correspondante.

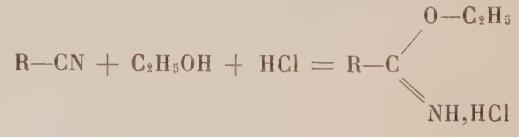
Cette amide que j'ai vainement essayé de préparer par l'action de l'eau oxygénée sur le nitrile en solution alcaline, selon la méthode préconisée par Br. Radziszewski (1), est un corps solide blanc fusible à 158-159°

Ce produit est très peu soluble dans l'éther, surtout à froid, ainsi que dans la ligroïne, et beaucoup plus soluble dans l'alcool et l'acide acétique.

ANALYSE

	Calculé	Trouvé
C.....	69,6	69,7
H	8,2	8,05
N	6,8	6,9

Saponification totale du nitrile. — Afin de comparer le produit de saponification totale avec l'acide obtenu par carbonatation directe du magnésien, j'ai saponifié une portion du nitrile selon le procédé de Pinner. Pour cela le nitrile est dissous dans la quantité théorique d'alcool absolu en présence d'un peu d'éther anhydre. On sature alors par un courant de gaz chlorhydrique sec. La solution se prend en masse par suite de la formation du chlorhydrate de l'éther iminé.



(1) *Berichte*, 1885, tome 18, page 355.

On traite alors par l'eau et on saponifie, par une heure de chauffage avec une solution de potasse, l'éther éthylique formé.

J'ai obtenu finalement le même acide que celui préparé par carbonatation directe du magnésien et fusible à 138-139°,

Action du chlorure de cyanogène sur le bromo-acénaphtène magnésium

Continuant l'étude de l'action du chlorure de cyanogène sur les organo-magnésiens, j'ai préparé le nitrile dérivé du 3-bromo acénaphtène.

La préparation de ce dérivé nécessite l'emploi de magnésium en poudre. La quantité nécessaire est introduite dans le ballon à réaction avec 2 cc. de bromure d'éthyle, puis 20 cc. environ de mélange d'éther anhydre et du dérivé bromé. La réaction est d'abord très vive, puis se calme dès que le bromure d'éthyle à réagi. On chauffe légèrement pour favoriser la réaction qui se continue alors normalement. Le magnésien, qui est soluble, communique à la solution une coloration brun-foncé, très intense.

Carbonatation du magnésien. — Acide acénaphtène 3-carbonique. — Pour la même raison que dans le cas précédent, j'ai effectué la carburation directe du magnésien. Le gaz carbonique pur et sec, passant dans la solution du magnésien, trouble la solution qui, peu à peu, se précipite. Finalement, le fond du ballon est tapissé d'une pâte très épaisse sur laquelle surnage la solution éthérée.

On hydrolyse le tout par de la glace, on acidifie et on extrait à l'éther. Cette solution traitée au carbonate de soude fournit, avec un rendement d'environ 40 %, l'acide cherché.

Cet acide fond à 217°. Il possède la formule de constitution suivante :

Il a déjà été obtenu par Gattermann (1), mais sa constitution était restée douteuse. Ce dernier le préparait au départ de l'amide obtenue par l'action du chlorure de carbamyle sur l'acénaphtène. Et ce n'est qu'en raisonnant par analogie que l'auteur admettait que la réaction s'effectuait en para vis-à-vis d'un groupe CH_2.

Or, partant du bromo-acénaphtène dont la constitution est certaine, je suis retombé sur le même acide, ce qui établit définitivement sa formule.

Action du magnésien sur le chlorure de cyanogène. — Le magnésien arrivant dans la solution éthérée produit des flocons blanc-jaunâtre qui se concrètent peu à peu. On laisse 12 heures en contact, en charge d'hydrogène Au bout de ce temps la solution éthérée est limpide, jaunâtre et le ballon est tapissé d'une pâte brune.

J'ai hydrolysé séparément la solution éthérée et le précipité. L'hydrolyse de la solution éthérée fournit, après les traitements habituels, un produit fusible à 75-76°. J'ai constaté que ce produit, qu'on aurait pu supposer être le nitrile, était amené, après deux à trois cristallisations successives, à fondre à 95° et je l'ai identifié avec l'acénaphtène.

Au contraire, l'hydrolyse du précipité, qui se fait du reste très lentement, fournit, après extraction à l'éther et purification, des cristaux fusibles à 105-108° et constituant le nitrile cherché.

Recristallisé une seconde fois dans l'alcool, il fond à 110°-111°. Il est très soluble dans le chloroforme, moins dans l'alcool et presque insoluble dans la ligroïne.

Vis-à-vis des agents d'hydratation ce nitrile est très stable. La potasse alcoolique à 20 % ne le saponifie totalement qu'au bout de 30 heures ; cette saponification conduit directement à l'acide de Gattermann, fusible à 217°, comme celui que j'ai obtenu par carbonatation directe du magnésien.

---

(1) *Annales de Liebig*, 1888, tome 244, page 58.

ANALYSE

I		II	
Substance employée.	0gr,2635	Substance employée.	0gr,2031
Acide carbonique ...	0gr,8371	Azote.....	0gr,0152
Eau.....	0gr,1157		

d'où en centièmes :

	Calculé	Trouvé
C.....	87,1	86,7
H.....	5,0	4,9
N.....	7,8	7,5

Cette réaction ne fournit pas le nitrile avec un rendement supérieur à 40 %. De plus cette expérience montre que ce nitrile s'est trouvé en grande partie dans la portion provenant de l'hydrolyse du résidu solide. Or, d'après l'équation de réaction

$$R—Mg—X + Cl—CN = R—CN + MgXCl$$

il devrait exister à l'état libre et, par suite, se trouver dans la solution éthérée où il est soluble. La constatation répétée de ce fait m'a conduit à examiner à nouveau le mécanisme de la réaction. Je m'en occuperai plus loin.

Action du chlorure de cyanogène sur le bromo cyclohexane magnésium

Devant l'absence de méthode pratique de synthèse des nitriles de la série cyclanique, j'ai cherché à étendre la réaction précédente à cette série et je me suis proposé de l'étudier sur les dérivés halogénés des cyclohexanes. J'ai essayé d'abord de préparer le nitrile de l'acide hexahydrobenzoïque.

Préparation du magnésien. — Le magnésien du bromocyclohexane se fait normalement après avoir préalablement amorcé la réaction avec quelques gouttes de bromure d'éthyle. On chauffe pendant une heure, vers la fin, pour terminer la réaction.

Le magnésium a alors totalement disparu et la solution éthérée présente une teinte ardoisée.

Action du chlorure de cyanogène. — On fait arriver le magnésien dans la solution de chlorure de cyanogène. On constate la formation de pellicules blanches qui, à la manière habituelle, se concrètent peu à peu en une masse rouge-brune.

On hydrolyse et on extrait à l'éther.

La rectification du résidu, après évaporation de l'éther, fournit :

1° Une fraction au-dessous de 45° sous 20 m/m ;

2° Une fraction 45-60° ;

3° Une fraction 60-90°.

Les deux premières fractions rectifiées à nouveau passent à la pression ordinaire vers 141-144°.

Ce produit a été identifié avec le chloro-cyclohexane. On en trouve environ 60 %.

Les autres fractions fournissent un peu du nitrile passant à 75-77° sous 16 m/m. Ce liquide possède fortement l'odeur des nitriles de la série grasse, mais il se forme seulement avec un rendement de 5 % environ.

Ces résultats montrent que le chlorure de cyanogène se comporte autrement qu'il ne le fait dans les séries grasse et aromatique. Ici la réaction est analogue à celles du bromure et de l'iodure de cyanogène qui donnent, comme l'a montré M. V. Grignard :

$$R—MgX + BrCN = R—Br + MgXCN$$

J'ai alors renoncé à l'emploi du chlorure de cyanogène pour préparer les dérivés de cette série et me suis adressé à la seconde méthode indiquée par M. V. Grignard, c'est-à-dire à l'emploi du cyanogène lui-même.

En résumé les recherches précédentes nous ont montré :

1° Que la position des chaînes latérales vis-à-vis de l'atome de brome influait sur la réaction et que la plus défavorable était la position ortho ;

2° Que le nombre croissant de ces chaînes abaissait les rendements ;

3° Qu'à l'inverse des groupements carbonés, les chaînes méthoxylées favorisaient la réaction ;

4° Que le dérivé magnésien ne réagissait pas sur le chlorure de cyanogène par une simple réaction de double décomposition ;

5° Enfin, que la méthode au chlorure de cyanogène ne paraît pas s'appliquer dans la série cyclanique.

TROISIÈME PARTIE

ACTION DU CYANOGÈNE SUR LES DÉRIVÉS ORGANO-MAGNÉSIENS CYCLANIQUES

I. Action du cyanogène sur le bromo-cyclohexane magnésium. — Nitrile hexahydrobenzoïque.

L'essai a été effectué sur 1/5 de molécule de dérivé bromé. Le magnésien arrive dans une solution éthérée de cyanogène par l'intermédiaire d'un siphon et sous pression d'hydrogène.

Chaque goutte de magnésien réagit vivement en produisant des pellicules blanches qui se concrètent au fond du ballon.

On abandonne 12 heures dans une atmosphère d'hydrogène. Au bout de ce temps, on hydrolyse et on extrait à l'éther.

J'ai purifié à la manière habituelle et j'ai constaté ici l'absence d'acide hexahydrobenzoïque, lors de l'extraction au carbonate de soude, ce qui s'accorde avec notre hypothèse sur la provenance des acides dans les synthèses au chlorure de cyanogène. La solution éthérée est évaporée et le résidu rectifié.

La presque totalité du produit passe entre 65-75° sous 12 m/m. En rectifiant une seconde fois, le point d'ébullition se fixe à 75-77° sous 16 m/m. C'est le nitrile de l'acide hexahydro-

benzoïque. J'en ai obtenu ainsi 7 gr., ce qui constitue un rendement d'environ 50 %.

Ce nitrile a été préparé pour la première fois par N. Demjanow (1) selon une méthode longue et délicate, au départ de l'acide, par l'intermédiaire du chlorure et de l'amide.

C'est un corps liquide, incolore, bouillant sans décomposition à 75-77° sous 16 m/m. Il possède une odeur forte, très tenace, rappelant celle des nitriles de la série grasse.

ANALYSE

I		II	
Substance employée.	0gr,2002	Substance employée .	0gr,1800
Acide carbonique ...	0gr,5221	Azote	0gr,0227
Eau	0gr,0180		

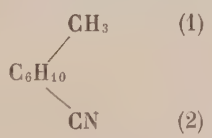
d'où en centièmes :

	Calculé	Trouvé
C.....	77,1	76,9
H	10,1	10,0
N	12,8	12,6

Les rendements de cette préparation rendant cette méthode pratique, surtout en l'absence de toute autre, j'ai préparé par ce moyen les nitriles des trois acides méthylhexahydrobenzoïques.

II. Action du cyanogène sur l'ortho-bromométhyl cyclohexane-magnésium.

Nitrile ortho-méthylhexahydrobenzoïque.



L'essai a été fait sur 1/4 de molécule.

Le magnésien du dérivé halogéné se fait très bien, après amorçage préalable par quelques gouttes de bromure d'éthyle.

---

(1) *Central Blatt*, 1904, page 1214.

On chauffe deux heures pour terminer la réaction. Le magnésien est soluble et présente une belle teinte ardoisée ; comme précédemment on le fait arriver dans la solution de cyanogène. Il se produit également des flocons blancs qui se transforment peu à peu en une huile brune. On abandonne 12 heures en charge d'hydrogène.

J'ai hydrolysé à part la solution éthérée et la partie visqueuse.

La solution éthérée fournit, après purification et rectification :

1° Une fraction 75-105 sous 18 % possédant l'odeur forte du nitrile hexahydrobenzoïque, soit 5 gr. ;

2° Une portion 105-135 sous 20 %, soit 1 gr.

La portion huileuse hydrolysée fournit après le même traitement :

1° Une fraction 75-85, soit environ 8 gr. 5 ;

2° Une fraction 110-130.

On joint les fractionnements correspondants et on rectifie à nouveau.

On obtient ainsi, avec un rendement de 40 %, le nitrile cherché ; c'est un corps liquide, incolore, bouillant sans décomposition à 79-81° sous 16 % et possédant une odeur forte, très tenace et désagréable.

ANALYSE

I		II	
Substance employée .	0gr,2036	Substance employée .	0gr,2140
Acide carbonique ...	0gr,5790	Azote.....	0gr,0250
Eau.....	0gr,1948		

d'où en centièmes :

	Calculé	Trouvé
C.....	78,0	77,7
H	10,6	10,6
N	11,4	11,7

Densité : $D_4^{25} = 0,920$

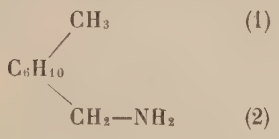
Réfraction : $n_D^{25} = 1,452$

C'est un produit très stable, vis-à-vis des agents hydrolysants : si l'on chauffe ce nitrile avec une solution de potasse

alcoolique à 20 % la saponification se fait lentement, mais si l'on s'arrête au moment où l'on commence à percevoir l'odeur d'ammoniaque, il est malgré cela impossible d'obtenir l'amide intermédiaire. Pour obtenir la saponification totale, il faut chauffer avec la potasse alcoolique à 40 %.

Dans ces conditions, la saponification conduit à l'acide ortho-méthylhexahydrobenzoïque, déjà connu, qui est un corps liquide bouillant à 129-131° sous 12 ‰ (1).

Ortho-méthyl-cyclohexylamine.



Le nitrile précédent se laisse facilement hydrogéner par le sodium et l'alcool pour donner l'amine correspondante. Pour effectuer cette opération, 6 gr. du nitrile sont dissous dans 70 gr. environ d'alcool absolu, soit 12 à 13 fois son poids. Le mélange est placé dans un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant. On chauffe le mélange au bain-marie et, peu à peu, on laisse tomber dans la solution alcoolique du nitrile 20 gr. de sodium, soit quatre fois la quantité théorique.

L'attaque, très vive au début, se calme vers la fin. Il y a avantage à opérer l'hydrogénation aussi brutalement que possible. Dès que tout le sodium a réagi, on verse dans l'eau glacée (il importe que tout le sodium ait disparu pour éviter les accidents). On épuise alors à l'éther. Dans la solution éthérée, on sépare la base à l'état de chlorhydrate par de l'acide chlorhydrique étendu.

La solution aqueuse est traitée par la soude et extraite de nouveau à l'éther. Cette solution est évaporée au bain-marie

(1) *Annale de Liebig*, tome 300, page 172.
Central Blatt, 1902, tome 1, page 1163.
» » 1909, tome 1, page 531.

et le résidu rectifié. Le produit passe à 103-105° sous 80 ‰ : c'est l'ortho-méthylcyclohexylamine.

Cette amine est un corps liquide, incolore, d'odeur fruitée agréable, rappelant celle de l'abricot.

ANALYSE

Substance : 0gr,2430. N : 23cc,2 à 19°. (P = 746,7 à 23°).

d'où en centièmes :

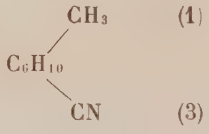
	Calculé	Trouvé
N.....	11,0	10,7

Densité : $D_4^{25} = 0,873$

Réfraction : $n_D^{25} = 1,460$

III. Action du cyanogène sur le méta bromo-méthylcyclohexane-magnésium.

Nitrile méta méthylhexahydrobenzoïque.



Le magnésien se fait aisément et se présente également sous forme d'une solution de teinte ardoisée.

On le fait arriver dans le cyanogène auquel il se copule en produisant des flocons blancs. Au bout de 12 heures on hydrolyse d'une part la solution éthérée qui est très peu colorée, et d'autre part la portion insoluble qui se présente sous l'aspect d'une matière visqueuse rouge-brune.

On extrait séparément à l'éther le produit des deux hydrolyses, on purifie ensuite ces solutions. La solution provenant de l'hydrolyse de la partie éthérée donne à la rectification :

1° Une portion 60-80 sous 25 ‰ ;

2° Une portion 80-100 sous 25 ‰ ;

3° Un résidu résineux.

On répète ces opérations sur la solution venant de l'hydrolyse de la matière visqueuse. La presque totalité du produit

passe à 80-100° sous 18 ‰. Ces deux fractions 80-100 rectifiées passent à 86-87° sous 16 ‰ et constituent le nitrile cherché.

On constate que les 2/3 du nitrile proviennent comme précédemment de l'hydrolyse de la partie insoluble dans l'éther. De plus, les rendements sont d'environ 60 %, soit notablement meilleurs que pour le nitrile ortho.

Le nitrile méta-méthylhexahydrobenzoïque est un corps liquide, incolore, possédant l'odeur forte et suffocante de l'isomère ortho. Il bout sans décomposition à 86-87° sous 16 ‰.

ANALYSE

I		II	
Substance employée.	0gr,1480	Substance employée.	0gr,2371
Acide carbonique ...	0gr,4223	Azote	0gr,0265
Eau	0gr,1418		

d'où en centièmes :

	Calculé	Trouvé
C.....	78,0	77,7
H	10,6	10,8
N	11,4	11,2

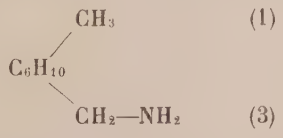
Densité : $D_4^{25} = 0,887$

Réfraction : $n_D^{25} = 1,449$

Ce nitrile est très stable vis-à-vis des agents d'hydratation. J'ai essayé en vain, comme pour le nitrile précédent, de l'hydrater par la méthode de Radziszewski afin d'obtenir l'amide correspondante.

Ce n'est qu'au bout de plusieurs jours de chauffage avec une solution de potasse alcoolique à 40 % que la saponification est totale : elle conduit directement à l'acide méta méthylhexahydrobenzoïque liquide et bouillant à 135-137° sous 16 ‰.

Méta méthylcyclohexylamine.



Cette amine se prépare au départ du nitrile par le mode opératoire précédent en hydrogénant par le sodium et l'alcool,

C'est un corps liquide, incolore, bouillant à 113-115° sous 80 m/m, son odeur est également agréable et analogue à celle de l'isomère ortho.

ANALYSE

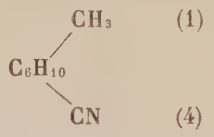
	Calculé	Trouvé
N.....	11,0	10,9

Densité : $D_4^{25} = 0,863$

Réfraction : $n_D^{25} = 1,461$

IV. Action du cyanogène sur le para-bromo-méthylcyclohexane magnésium.

Nitrile para méthyl-hexahydrobenzoïque.



L'opération est conduite exactement comme dans les cas précédents. Le magnésien a même aspect et réagit en produisant les phénomènes habituels. Les produits de la réaction, après hydrolyse, sont extraits à l'éther et rectifiés. On obtient ainsi le nitrile avec un rendement de 40 %.

Le nitrile para méthylhexahydrobenzoïque est un corps liquide, incolore, de même odeur que ses isomères ortho et méta. Il bout à 85-87° sous 18 m/m.

ANALYSE

I		II	
Substance employée.	0gr,2515	Substance employée.	0gr,1903
Gaz carbonique	0gr,7170	Azote.....	0gr,0222
Eau.....	0gr,2340		

d'où en centièmes :

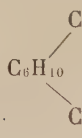
	Calculé	Trouvé
C.....	78,0	77,7
H	10,6	10,4
N.....	11,4	11,7

Densité : $D_4^{25} = 0,898$

Réfraction : $n_D^{25} = 1,448$

C'est également un produit très stable vis-à-vis des agents hydrolysants, et la saponification par la potasse alcoolique à 40 % conduit directement à l'acide para-méthylhexahydrobenzoïque fusible à 110-111°.

Para méthyl-cyclohexyl amine.



Même préparation que pour les isomères ortho et méta.

C'est également un liquide incolore, bouillant sans décomposition à 114-116° sous 80 m/m. Elle possède une odeur analogue à celle de ses isomères.

ANALYSE

	Calculé	Trouvé
N.....	11,0	10,85

Densité : $D_4^{25} = 0,860$

Réfraction : $n_D^{25} = 1,460$

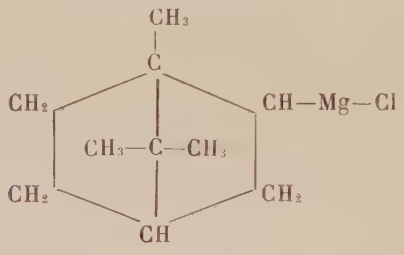
Remarque. — Si l'on compare le point d'ébullition des différents méthycyclohexanols, des dérivés bromés, des nitriles et des amines correspondants, on constate les mêmes relations entre leurs points d'ébullition.

C'est ainsi que les isomères méta et para ont sensiblement même point d'ébullition, tandis que les dérivés ortho ont des points d'ébullition inférieurs d'une dizaine de degrès. C'est ce que l'on constate sur le tableau ci-dessous.

	Isomère ortho	Isomère méta	Isomère para
Méthyl bromocyclohexanes.....	64-65	71	68
Nitriles.....	79-81	86-77	85-87
Amines.....	103-105	113-115	114-116

V. **Action du cyanogène sur le magnésien du chlorhydrate solide de pinène**

Houben (1), Barbier et Grignard (2), Hesse (3), ont montré que le chlorhydrate solide de pinène pouvait, dans certaines conditions, donner un dérivé organomagnésien dont la constitution répond à la formule



Préparation du magnésien. — J'ai préparé ce dérivé en suivant, en principe du moins, le mode opératoire préconisé par Hesse, mais en remplaçant l'agitation intérieure, très délicate à réaliser en pratique, lorsqu'il s'agit d'opérer sous pression d'hydrogène, par l'agitation extérieure produite par une petite machine à agiter spéciale, imaginée par M. Grignard.

L'opération a été effectuée sur 1/4 de molécule.

Pour la réaliser, on place le magnésium (6 gr.) dans le ballon à réaction et l'on prépare d'une part une solution de 2 gr. de bromure d'éthyle dissous dans 10 cc. d'éther anhydre, et d'autre part le chlorhydrate solide (45 gr.) dissous dans 40 cc. d'éther.

On commence par introduire sur le magnésium la solution du bromure d'éthyle et on laisse amorcer la réaction. Dès qu'elle est bien en marche, on fait arriver goutte à goutte la solution éthérée du chlorhydrate solide en maintenant en agitation constante. On voit alors peu à peu la solution

---

(1) *Berichte*, 1902, page 3696.
(2) *Bulletin de la Société Chimique*, 1904, page 951.
(3) *Berichte*, 1904, page 1127.

éthérée prendre une teinte ardoisée, puis l'aspect d'une solution émulsionnée ; la réaction continuant avec un assez fort dégagement de chaleur.

Dès que la totalité du dérivé chloré est ajoutée, on continue l'agitation pendant deux heures environ en chauffant légèrement vers la fin. Le magnésium disparaît et le magnésien se présente alors sous l'aspect d'une solution trouble, de teinte ardoisée.

Remarque. — Afin d'éviter toute altération du magnésien sous l'influence de l'air et de l'humidité extérieure, altération qui serait facilitée par l'agitation et par les variations de pression qu'elle provoque, le réfrigérant est surmonté d'un tube à trois voies. L'une est branchée sur un appareil à hydrogène sec, muni d'une petite soupape à mercure, l'autre est reliée au tube à brome qui contient le chlorhydrate à introduire. De cette façon on équilibre les pressions entre le ballon à réaction et le tube à brome et l'on obtient une grande régularité dans l'écoulement du dérivé chloré.

Réaction du magnésien sur le cyanogène. — Le magnésien arrivant dans le cyanogène produit un trouble blanc, puis jaune, qui ne se concrète pas et reste en suspension dans la solution éthérée.

On abandonne ensuite pendant quatre heures en agitant, au bout de ce temps on hydrolyse, on extrait à l'éther, on purifie et on distille ensuite au bain-marie.

Le résidu se prend alors en masse dans un mélange réfrigérant. On obtient ainsi par essorage un premier produit (*a*). Le résidu non cristallisable est chauffé dans le vide jusqu'à 80-90°. Il distille alors une portion liquide (*b*), puis il se sublime un produit blanc (*c*). Le résidu cristallise par refroidissement et fournit par essorage une nouvelle fraction (*d*).

Enfin la portion non cristallisable est rectifiée et fournit successivement, sous 20 m/m :

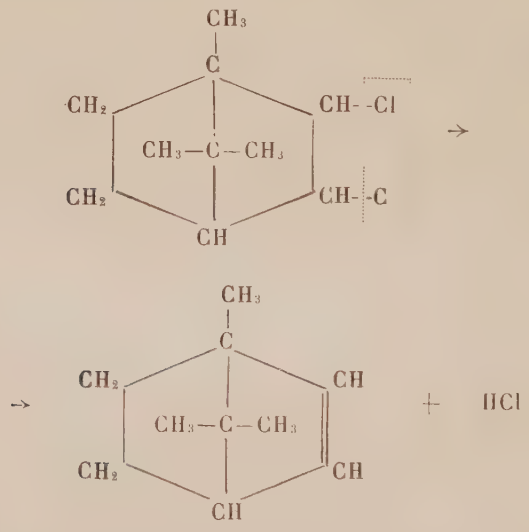
1° Une fraction 70-80°. . . . . (*e*)
2° Une fraction 110-120°. . . . . (*f*)
3° Une fraction 178-180°. . . . . (*g*)

Etude des produits (*a*), (*b*), (*c*), (*d*)

Le produit (*a*) est blanc-jaune, ne présente pas l'aspect camphoroïde et fond vers 155-158°. Il réagit sur un magnésien : c'est le nitrile camphane-carbonique.

Le liquide (*b*) est rectifié. Il donne, d'une part, un liquide bouillant au-dessous de 130°, puis une portion 140-145°. Ce produit cristallise par refroidissement ; c'est alors un corps solide, blanc, fusible à 99-100° et très volatil. Il ne réagit pas sur un magnésien, mais fixe le brome. Ce ne peut être, vraisemblablement, que du bornylène dont il possède les constantes physiques, mais ayant très peu de ce produit, il m'a été impossible de l'identifier.

Ce bornylène proviendrait de la déchlorhydratation du dérivé halogène, déchlorhydratation s'effectuant selon le schéma :



Le produit (*c*) blanc, sublimable, ne réagit pas non plus sur un magnésien, mais ne fixe pas le brome. Il fond vers 150° : c'est du camphane provenant de l'hydrolyse du magnésien n'ayant pas réagi.

Quant à la fraction (*d*) elle est analogue à (*a*) et est constituée par le nitrile.

Etude des produits (*e*), (*f*), (*g*)

La fraction (*e*) passe à 70-80° sous 18 m/m. Elle est très sublimable : c'est également du camphane.

La fraction 110-120° sous 20 m/m (*f*) est constituée par du nitrile; enfin, la fraction (*e*) 178-180° cristallise pour fondre vers 75°, c'est du dicamphane, déjà décrit par les auteurs cités au début, dicamphane provenant du doublement de la molécule, sous l'influence du magnésium.

La réaction fournit donc :

1° Du camphane, qui est le produit le plus abondant (35 % environ). C'est un corps très bien cristallisé, sublimable, fusible à 152°;

2° Du dicamphane que j'ai obtenu également très bien cristallisé, en feuilles de fougère, de sa solution alcoolique, il fond à 75-76°;

3° Du nitrile camphane-carbonique (30 %). C'est un produit blanc qui cristallise dans l'alcool méthylique étendu. Il fond à 155-158° Houben (1) l'a également obtenu au départ de l'aldoxime correspondante. Mais, tandis que son dérivé fond à 163°, le nitrile que j'ai obtenu a un point de fusion un peu inférieur : ceci tient à ce que le dérivé de Houben est racémique, tandis que celui que j'ai obtenu est droit.

ANALYSE

Substance employée : 0gr,3922. N : 31cc,6 à 19°. (P = 739 à 23°.)

	Calculé	Trouvé
N.....	8,6	8,73

Ce nitrile est très résistant vis-à-vis des alcalis. Ce n'est que par un chauffage prolongé de plusieurs jours avec une solution de potasse alcoolique à 100 %, que la saponification est totale.

On obtient ainsi un acide camphane-carbonique gauche, fusible à 88-89°. Au contraire, par carbonatation directe du

(1) *Berichte*, 1910, tome 3, page 3437.
(2) *Congrès de l'Association française*, Nimes, 1912.

magnésien du chlorhydrate de pinène gauche, on obtient un acide fusible à 73-74°. Mais les recherches de MM. Barbier et Grignard ont montré que ce dernier acide s'isomérise aisément dans le premier sous diverses influences, et en particulier par chauffage avec les alcalis, ce qui explique bien nos résultats.

QUATRIÈME PARTIE

ÉTUDE THÉORIQUE DE LA RÉACTION

Les observations que j'ai faites au cours des recherches précédentes semblent montrer que, lors de la réaction du magnésien sur le chlorure de cyanogène, le nitrile formé n'est pas mis en liberté, puisqu'il ne se retrouve qu'en faible proportion dans la solution éthérée et que, par suite, l'hypothèse primitive d'une double décomposition conformément à la réaction : $R—MgX + Cl—CN = R—CN + MgXCl$ ne semble pas conforme à la réalité.

J'ai tenu à m'assurer de ce fait en réalisant l'expérience suivante :

On fait réagir à la manière habituelle le bromo-benzène magnésium sur le chlorure de cyanogène gazeux (1/4 de molécule). La réaction terminée, on place le ballon dans un bain d'huile après l'avoir relié à un réfrigérant descendant. On commence par chasser une grande partie de l'éther. Dès que la presque totalité de ce produit a distillé, on place à l'extrémité du réfrigérant un petit ballon deWurtz et l'on fait progressivement le vide en élevant peu à peu la température. La masse se dessèche et jaunit. L'opération est continuée jusqu'à ce que la température atteigne 180-190°, le vide étant maintenu à 20 %. On voit au début distiller quelques gouttes de benzonitrile, puis plus rien.

Le résidu, après refroidissement, se présente sous forme d'une masse très cassante ; on le place alors rapidement dans un mortier et on le broie en présence d'éther anhydre afin de dissoudre, s'il y en a, le nitrile libre qui, retenu mécaniquement, n'aurait pas distillé. On décante l'éther et l'on hydrolyse séparément les deux parties.

Or la presque totalité du nitrile est retrouvée à l'hydrolyse du résidu solide. Ceci démontre bien que le nitrile n'existe pas à l'état libre, mais sous forme d'un complexe.

Les diverses formules de constitution de ce complexe peuvent se diviser en deux groupes, selon que l'on admet pour le chlorure de cyanogène l'une ou l'autre des deux formules de constitution possibles : Cl—C≡N ou Cl—N≡C.

1° Cas où le chlorure aurait la constitution Cl—C≡N.

Puisqu'il y a un complexe, c'est que la réaction se fait sur la triple liaison. Le magnésien peut s'y fixer théoriquement de deux manières différentes et conduire aux deux complexes.

(1) $Cl-\underset{\displaystyle R}{\overset{|}{C}} = N-MgX$

et

(2) $Cl-\underset{\displaystyle MgX}{\overset{|}{C}} = N-R$

On voit de suite que la première formule est la seule acceptable, car dans le deuxième cas, on devrait obtenir spontanément ou par hydrolyse une carbylamine.

2° Cas où le chlorure aurait la constitution Cl—N≡C.

Plusieurs formules de constitution sont encore à envisager pour le complexe : 1°

$$Cl-\underset{\displaystyle R}{\overset{|}{N}} \equiv C-MgX$$

formule qui devrait également conduire à la carbylamine,

et 2°

$$Cl-N \equiv C-R$$
$$\quad\;\; |$$
$$\quad MgX$$

Cette seconde hypothèse paraît également peu vraisemblable, car un tel complexe serait probablement très instable et ne supporterait pas une élévation de température semblable à celle à laquelle il a été soumis sans se dédoubler en Mg—X—Cl et nitrile ; de plus, M. Grignard a remarqué qu'en général le radical R se fixe dans les réactions d'addition sur l'atome qui présente la plus grande valence, ce qui nous fait retomber sur la première formule. Mais le chlorure de cyanogène pourrait avoir une constitution analogue à celle que Nef admet pour les carbylamines, savoir $Cl-N=C\langle$

3° Dans ce cas le complexe aurait pour constitution

$$Cl-N = C\begin{matrix} \diagup R \\ \\ \diagdown Mg-X \end{matrix}$$

Cette formule est très acceptable et les deux hypothèses les plus vraisemblables de la constitution du complexe sont :

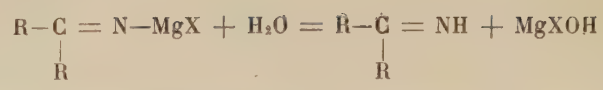
(1) $Cl-C(R) = N-Mg-X$ et $Cl-N = C(R)(MgX)$ (2)

Or il est un moyen de distinguer entre ces deux formules de constitution : c'est l'action sur ces complexes d'une seconde molécule de dérivé magnésien.

Le premier complexe doit vraisemblablement réagir selon le schéma suivant :

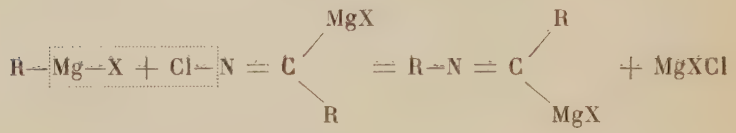
$$R-Mg-X + Cl-C(R) = N-MgX = R-C(R) = N-MgX + MgXCl$$

et ensuite

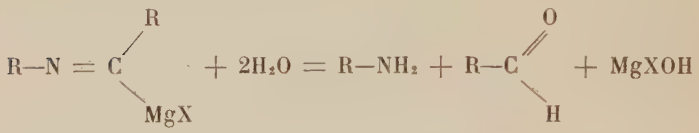


Cette imine s'hydrolisant à son tour conduit à une cétone.

Au contraire, le complexe *(2)* devrait donner une amine et une aldéhyde selon le mécanisme



et



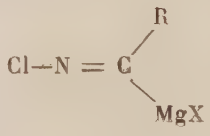
Expérience. — On fait tomber deux molécules de bromobenzène-magnésium dans une molécule de chlorure de cyanogène en opérant à la manière habituelle.

L'introduction terminée, on chauffe au bain-marie pour chasser une partie de l'éther que l'on remplace par du toluène afin d'élever la température. La solution brunit ; on chauffe ainsi trois heures au voisinage de 80°. Après refroidissement on hydrolyse par de l'eau légèrement acide.

On sépare la portion toluénique de la portion aqueuse et on voit celle-ci, au bout d'un temps plus ou moins long, se recouvrir d'une huile qui se solidifie ensuite.

Or ce produit, essoré et recristallisé dans l'alcool, est identifié à de la benzophénone que l'on obtient ainsi un rendement de 80%.

La formule de constitution



n'est donc plus acceptable et la seule vraisemblable est

$$Cl—C(R) = N—MgX$$

elle correspond, pour le chlorure de cyanogène, à la constitution Cl—C≡N.

Il reste à expliquer le mécanisme de la formation du dérivé chloré que j'ai toujours retrouvé à côté du nitrile au cours de chacune de mes opérations et qui constitue le produit principal dans le cas des magnésiens cyclaniques.

Or, le bromure de cyanogène, comme l'a montré M. Grignard (1), réagit sur les organo-magnésiens pour donner presque exclusivement le dérivé bromé ; l'iodure de cyanogène donne même uniquement le dérivé iodé.

J'ai vérifié que, dans le cas du bromure de cyanogène, la réaction est différente de celle du chlorure, car il n'y a pas ici de complexe, le bromure formé existe à l'état libre avant l'hydrolyse. Sa production peut s'expliquer par la double décomposition suivante :

$$R—Mg—X + CN—Br = R—Br + MgXCN$$

En raisonnant par analogie, c'est au même mécanisme que l'on doit vraisemblablement attribuer la formation du dérivé chloré.

Et nous avons vu que dans le cas d'un radical cyclanique, c'est cette réaction de double décomposition qui prédomine.

J'ai terminé cette étude en constatant que l'on a également une réaction d'addition dans le cas du cyanogène. Là encore le nitrile est engagé dans un complexe qui doit avoir la constitution :

$$N≡C—C(R) = N—MgX$$

C'est la formule qu'avait admise M. Blaise (2) pour expliquer l'obtention de cétones par action du cyanogène sur les

(1) *Comptes-rendus de l'Académie*, 1911, tome 152, page 388.
(2) *Comptes-rendus de l'Académie*, 1901, tome 133, page 1217.

organo-magnésiens ; mais ce savant ne s'était pas aperçu qu'on pouvait s'arrêter à la première phase et préparer ainsi des nitriles. Le parallélisme des réactions entre le cyanogène et le chlorure de cyanogène vient d'ailleurs corroborer la formule admise pour ce dernier.

Comparaison entre le chlorure de cyanogène gazeux et le chlorure liquide.

On sait qu'en dehors du chlorure de cyanogène solide qui est un produit de polymérisation, existe un chlorure de cyanogène liquide bouillant à $+20^{o}$.

Si l'on compare le chlorure de cyanogène liquide au chlorure gazeux, on constate (1) que ces deux produits ont même formule brute et que l'on ne peut admettre pour aucun d'eux la formule $Cl_2(CN)_2$.

Comme les réations chimiques de ces deux chlorures sont toujours comparables (2), on a déjà émis l'hypothèse que ces deux dérivés sont identiques et que le chlorure gazeux n'est tout simplement que du chlorure liquide en vapeurs.

L'hypothèse qui vient de suite à l'esprit est que l'un de ces dérivés ait la constitution $Cl-C\equiv N$, tandis que l'autre répondrait à la formule $Cl-N\equiv C$.

Comme le chlorure gazeux m'a toujours conduit au nitrile (*), j'ai recherché si le chlorure liquide n'était pas susceptible de donner la carbylamine en réagissant sur le bromo-benzène magnésium.

Expérience. — On dissout le chlorure liquide dans l'éther anhydre et on fait arriver le bromo-benzène-magnésium dans cette solution, en opérant exactement dans les mêmes conditions que pour le chlorure gazeux.

(*) Même à -60^{o} la réaction marche dans les conditions normales et donne exclusivement le nitrile sans trace de carbylamine.

(1) *Wurtz-Journal de Pharmacie*, [3], tome 20, page 14.
(2) *Salet, Comptes-rendus de l'Académie*, tome 60, page 535.

Les mêmes phénomènes se produisent et, la réaction terminée, on hydrolyse, on extrait à l'éther et on rectifie.

Dans cette réaction, j'ai obtenu le benzonitrile avec un rendement de 80 %, sans trace de carbylamine.

J'ai de plus constaté la présence d'un complexe en répétant l'expérience signalée au cours de l'étude sur le chlorure gazeux. Quant à ce complexe, sa constitution paraît être la même, car une seconde molécule d'organo-magnésien réagit encore sur lui pour conduire à la benzophénone.

Cette étude semble donc confirmer une fois de plus l'identité des deux chlorures de cyanogène.

CINQUIÈME PARTIE

SYNTHÈSE DE CÉTONES

J'ai montré, dans le chapitre précédent que, si l'on fait réagir un excès de magnésien sur le chlorure de cyanogène, on peut obtenir la cétone correspondante, et j'ai préparé la benzophénone par ce procédé avec un rendement d'environ 80 %.

Or, M. E. E. Blaise a signalé (1) que les dérivés organo-magnésiens réagissaient sur les nitriles, et que cette réaction constituait un mode de préparation de cétones. Au premier abord, on pourrait croire que notre réaction est la même, puisque la première phase conduit à un nitrile. Mais j'ai montré précédemment que le nitrile n'existait pas à l'état libre : ce n'est donc pas sur lui que réagit l'organo-magnésien, mais sur le complexe.

Et ce complexe semble avoir une aptitude réactionnelle beaucoup plus grande que le nitrile lui-même. J'ai mis ceci en évidence en préparant, par ce procédé, la 4-4' diméthylbenzophénone et la 2-2' diméthylbenzophénone.

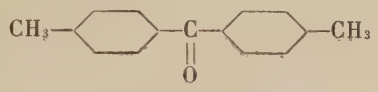
En effet, M. Blaise (2) a signalé que les rendements en cétone étaient fortement abaissés par la présence des chaînes

(1) *Comptes-rendus de l'Académie*, 1901, tome 132, page 40.
(2) » » 1901, tome 133, page 1217.

latérales, ainsi, du reste, que par leur position. C'est ainsi que le nitrile paratoluique ne se condense avec les organo-magnésiens pour donner la cétone correspondante qu'avec des rendements de 45 %. Et ces rendements tombent à 17 % lorsque la condensation se fait avec le nitrile ortho toluique.

Les résultats qui suivent vont montrer que notre réaction est bien différente de celle de M. Blaise.

4-4' diméthylbenzophénone



On fait réagir 120 gr. de parabromo-toluène sur la quantité correspondante de magnésium. Ce magnésien est introduit, toujours par l'intermédiaire d'un siphon et d'une pression d'hydrogène, dans 12 gr. de chlorure de cyanogène gazeux en solution éthérée. L'opération terminée, on ajoute du toluène et on distille la majeure partie de l'éther au réfrigérant descendant. Dès que la température atteint 80-90°, on chauffe trois à quatre heures au réfrigérant ascendant.

Après refroidissement, on verse le mélange sur l'eau glacée. L'hydrolyse est très calme, ce qui prouve que la plus grande partie du magnésien a réagi.

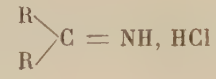
On acidifie ensuite par de l'acide chlorhydrique étendu, on obtient un produit cristallin insoluble dans l'éther ; on essore rapidement pour l'isoler.

La solution éthérée est purifiée et évaporée au bain-marie. Mais à la rectification on n'y retrouve que du toluène sans trace de cétone.

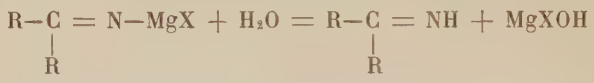
La solution aqueuse, au contraire, chauffée au bain-marie, abandonne une matière huileuse, qui se solidifie peu à peu. Ce produit fond vers 90° : c'est la cétone cherchée, dont on obtient déjà environ 16 gr.

Le produit essoré après l'hydrolyse est dissous dans le chloroforme, où il est très soluble, et reprécipité de cette solution par l'éther.

Il cristallise alors en fines aiguilles incolores. Ces cristaux se décomposent sans fondre vers 180-190°. C'est un produit halogéné et vraisemblablement le chlorhydrate de l'imine répondant à la constitution



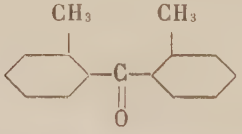
En effet, par hydrolyse avec de l'eau, à 70° environ, ce produit fixe une molécule d'eau pour donner la cétone. Ceci montre que si la première phase d'hydrolyse



se fait très facilement, la seconde phase est, au contraire, beaucoup plus difficile à réaliser. M. Blaise n'a pu remarquer ce fait, puisqu'il entraînait à la vapeur d'eau l'ensemble des produits de la réaction, et que c'est cette opération même qui hydrolysait l'imine. La 4-4' diméthylbenzophénone est un corps parfaitement cristallisé que j'ai obtenu fusible à 94° au lieu de 92°, point indiqué par certains auteurs.

J'en ai obtenu à peu près 30 gr., ce qui, par rapport au chlorure de cyanogène, constitue un rendement voisin de 80 %. Or, avec la méthode de M. Blaise, il n'aurait pas dû dépasser 46 %.

2-2' diméthylbenzophénone



La réaction est faite sur 100 gr. d'ortho-bromotoluène. Le magnésien réagit sur 10 gr. de chlorure de cyanogène. La réaction terminée, on ajoute du toluène et l'on chauffe pendant quatre heures environ, après avoir distillé une

partie de l'éther et amené ainsi la température vers 80°. Au bout de ce temps on décompose par l'eau. Cette hydrolyse, très calme, indique que le magnésien a réagi en presque totalité. On extrait à l'éther, mais, là encore, la solution éthérée ne fournit pas de cétone.

Par contre, la solution aqueuse, chauffée au bain-marie, abandonne peu à peu des gouttes d'une huile brune qui se rassemblent au fond du ballon et finissent par s'y solidifier. C'est la cétone cherchée. J'en ai trouvé ainsi 25 gr., ce qui, au départ du chlorure de cyanogène, constitue un rendement de 70 %.

Or, je me suis placé dans le cas le plus défavorable de la méthode de Blaise, où les rendements sont seulement de 17 %. Notre méthode est donc bien différente et bien plus avantageuse, tout au moins dans certains cas.

Propriétés de la 2-2' diméthylbenzophénone. — Le produit brut est dissous dans l'alcool où il est assez soluble, et décoloré au noir animal. Par refroidissement, la solution alcoolique abandonne de superbes cristaux. C'est alors un corps incolore fondant à 70°. Il est soluble dans la plupart des dissolvants organiques, sauf la ligroïne.

ANALYSE

Substance employée	0gr,2002
Acide carbonique	0gr,6270
Eau	0gr,1188

d'où en centièmes :

	Calculé	Trouvé
C	85,7	85,5
H	6,7	6,6

α-α' Dinaphtyl-cétone

J'ai également préparé l'α-α' dinaphtyl-cétone en suivant le mode opératoire précédent. L'hydrolyse du sel de l'imine

est encore ici plus lente à réaliser et ne semble totale que par un chauffage d'une heure environ vers 100°.

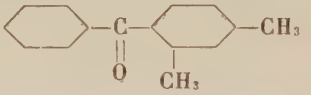
L'α-α' dinaphtyl-cétone, que j'obtiens avec un rendement d'environ 55 %, est un corps solide, incolore, fusible à 101°. Elle a déjà été préparée par Schmidlin et Massini (1), puis par Hugo Bauer (2), par l'action de l'α-bromo naphtylmagnésium sur le chlorure de l'acide α-naphtoïque.

L'action des organomagnésiens sur les complexes de forme générale

$$Cl-\underset{\displaystyle R}{\overset{\displaystyle |}{C}} = N-MgX$$

constitue donc bien un mode de synthèse pratique de cétones aromatiques. J'ai voulu me rendre compte s'il était possible d'obtenir également, par ce procédé, des cétones dissymétriques de forme générale R—CO—R' et c'est dans ce but que j'ai réalisé la synthèse des deux cétones suivantes :

2-4 Diméthyl-benzophénone



J'ai réalisé la synthèse de ces cétones dissymétriques en opérant de la manière suivante :

On prépare préalablement la solution éthérée de chlorure de cyanogène en pesant ce dernier aussi exactement que possible. Dans le cas présent, j'ai opéré sur 1/8 de molécule, soit environ 8 gr. de chlorure de cyanogène.

D'autre part, on prépare la quantité correspondante, soit 1/8 de molécule, de bromobenzène-magnésium et l'on fait arriver ce dernier dans la solution éthérée maintenue à 0°. La réaction terminée, on distille une partie de l'éther ce qui entraîne l'excès de chlorure de cyanogène, on laisse

---

(1) *Berichte*, 1909, page 2388.
(2) *Berichte*, 1909, page 2589.

refroidir sous pression d'hydrogène et on fait arriver dans le ballon le méta-bromo-toluène magnésium en léger excès, soit 1/6 de molécule. On ajoute ensuite du toluène et on chauffe au bain d'huile, en maintenant deux heures vers 70-80°.

Au bout de ce temps on hydrolyse par l'eau acidulée, et on extrait rapidement à l'éther. De cette façon on s'arrête encore à la première phase de l'hydrolyse, et le sel de l'imine reste en solution aqueuse, pour s'hydrolyser ensuite et donner la cétone qui vient se rassembler au fond du ballon sous forme de gouttes huileuses.

On extrait alors à l'éther, on purifie, on distille, et l'on rectifie le résidu.

La cétone passe à 185-190° sous 15 %. Les rendements sont d'environ 55 %.

Cette cétone est un corps liquide, déja préparé par Sollscher (1), par l'action du chlorure d'acide benzoïque sur le méta-xylol en présence du chlorure d'aluminium.

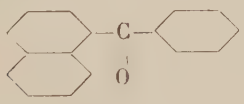
ANALYSE

Substance employée	0gr,2310
Acide carbonique	0gr,7298
Eau.....	0gr,1372

où en centièmes :

	Calculé	Trouvé
C.....	85,7	86,0
H.....	6,7	6,6

α Naphthyl-phényl-cétone



Enfin, en suivant le mode opératoire précédent, j'ai également préparé cette cétone avec un rendement à peu près identique, soit 55 %.

---

(1) *Berichte*, 1882, page 1682.

C'est un corps solide, cristallisé en très petits prismes, fusible au point indiqué par ses différents auteurs, soit 75°. Elle a été obtenue par Merz (1), puis par Roux (2) et Vincent et Roux (3), par les procédés habituels de synthèse de cétones.

---

(1) *Berichte*, 1873, page 1238.
(2) *Annale de Chimie et de Physique* [6], page 338.
(3) *Bulletin de la Société Chimique*, 1887. page 166.

CONCLUSIONS

Les recherches que nous avons exposées peuvent être résumées de la manière suivante :

1° Nous avons constaté, en faisant réagir le chlorure de cyanogène sur les trois bromo-toluènes-magnésium, que, de toutes les positions, l'ortho est la moins favorable.

De plus, en comparant les rendements de la préparation du benzonitrile, du nitrile para-toluique, du diméthyl-1-3 benzonitrile-4 et du triméthyl-1-3-5 benzonitrile, on voit que le nombre croissant des chaînes latérales abaisse les rendements.

Mais ce qui est vrai dans le cas des chaînes carbonées ne l'est plus dans le cas de groupements méthoxylés où, au contraire, l'augmentation des chaînes semble favoriser la réaction, ce que l'on constate en comparant les rendements de la préparation du nitrile anisique et du nitrile gentisique.

2° Nous avons reconnu ensuite que les magnésiens cyclaniques ne réagissaient pas sur le chlorure de cyanogène à la manière habituelle, mais que, par contre, le cyanogène fournissait les nitriles cyclaniques dans des conditions d'autant plus acceptables que ce moyen de synthèse constitue la seule méthode générale de préparation de ces dérivés.

Par ce procédé nous avons préparé le nitrile de l'acide hexahydrobenzoïque, les trois nitriles des acides méthyl-hexahydrobenzoïque et le nitrile camphane carbonique.

3° Nous avons ensuite établi le mécanisme de ces réactions et montré que les nitriles prennent naissance, non par une réaction de double décomposition, mais par la fixation du

dérivé magnésien sur la triple liaison du chlorure de cyanogène.

4° En même temps nous avons observé une fois de plus la complète analogie qui existe au point de vue réactionnel entre les deux chlorures de cyanogène, liquide et gazeux.

5° L'étude théorique de la réaction nous a permis également de remarquer que le complexe résultant de la fixation de l'organomagnésien sur le chlorure de cyanogène possédait, vis-à-vis des organomagnésiens, une aptitude réactionnelle plus grande que les nitriles eux-mêmes et que cette réaction constituait dans certains cas un mode pratique de synthèse des cétones.

Vu et approuvé :
Nancy, le 25 janvier 1913,
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
G. FLOQUET.

Vu et permis d'imprimer :
Nancy, le 27 janvier 1913,
Le Recteur de l'Académie de Nancy,
Ch. ADAM,
CORRESPONDANT DE L'INSTITUT.

SECONDE THÈSE

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

Propriétés des Silicates employés en céramique

Vu et approuvé :
Nancy, le 25 janvier 1913,
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
G. FLOQUET.

Vu et permis d'imprimer :
Nancy, le 27 janvier 1913,
Le Recteur de l'Académie de Nancy,
Ch. ADAM,
CORRESPONDANT DE L'INSTITUT.